

(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)

(12) Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A)

(11) Japanese Patent Application Laid-Open No. 2002-6491

(43) Laid-Open Date: January 9, 2002

Request for Examination: Not requested yet

Number of Claims: 9 (47 pages in total)

(21) Patent Application No. 2000-193140

(22) Patent Application Date: June 27, 2000

(71) Applicant: 000005201

Fuji Photo Film Co., Ltd.

210 Nakanuma, Minami-Ashigara, Kanagawa, Japan

(72) Inventor: Toshiaki Aoai

c/o Fuji Photo Film Co., Ltd.

4000, Kawajiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka, Japan

(74) Patent Attorney: 100105647

Shohei Oguri (and four more)

(54) TITLE OF THE INVENTION: A NEGATIVE RESIST
COMPOSITION FOR ELECTRON BEAMS AND X-RAYS

(57) Abstract:

[Object]

To improve performance and solve technical issues in the field of semiconductor device microfabrication that employs electron beams or x-rays, and to provide a chemically amplified negative resist composition for electron beams and x-rays having satisfactory properties of sensitivity, resolution, resist profile, development defect

occurrence, and coatability upon using electron beams and x-rays.

[Solving Means]

A chemically amplified negative resist composition for electron beams and x-rays comprising chemical compounds that generate at least one of an acid and a radical upon irradiation of an electron beam or x-ray, alkali-soluble resins, cross-linking agents that are induced by an acid, and fluorosurfactants and/or silicone surfactants.

[Scope of Claim for a Patent]

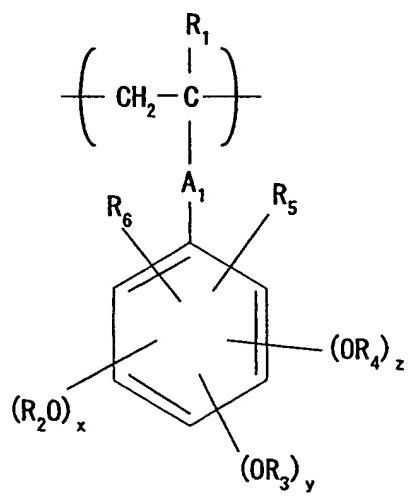
[Claim 1]

A negative resist composition for electron beams and x-rays comprising (A) a chemical compound that generates at least one of an acid and a radical upon irradiation of one of an electron beam and x-ray, (B) a resin insoluble in water and soluble in an alkaline aqueous solution having at least one unsaturated bond that can be polymerized by at least one of an acid and a radical, (C) a cross-linking agent that forms cross-links with the resin (B) upon the action of the acid, and (D) at least one of a fluorosurfactant and a silicone surfactant.

[Claim 2]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as in Claim 1, wherein the resin (B) comprises a repeating unit having the general formula (a):

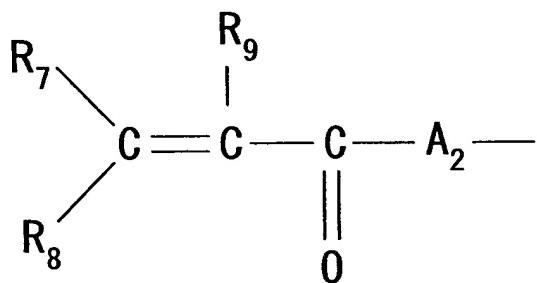
[Formula 1]



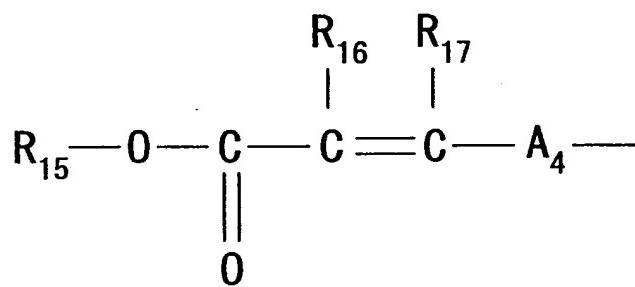
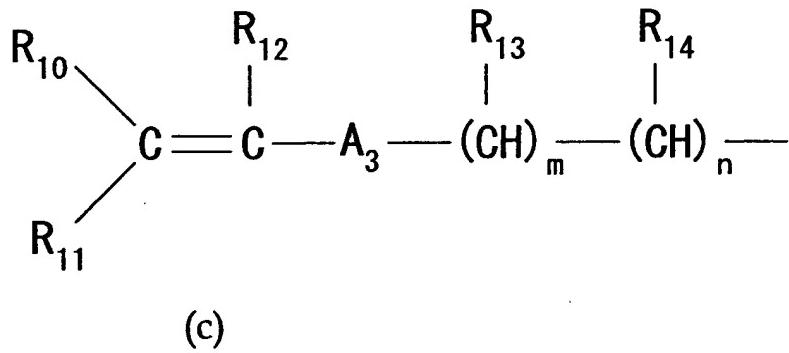
(a)

wherein R_1 represents hydrogen, halogen, cyano, substituted or unsubstituted alkyl, or substituted or unsubstituted haloalkyl; R_2 , R_3 , and R_4 independently represent hydrogen, a group having the general formula (b), (c), or (d), substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aryl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted acyl; R_5 and R_6 may be the same or different representing hydrogen, hydroxyl, halogen, cyano group, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted alkenyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl; the general formulae (b), (c), and (d) are as follows:

[Formula 2]



(b)



(d)

wherein R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{16} , and R_{17} independently represent hydrogen, halogen, cyano, substituted or unsubstituted alkyl, or substituted or unsubstituted haloalkyl; R_{13} and R_{14} independently represent hydrogen, halogen, hydroxyl, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted alkoxy, or substituted or unsubstituted acyloxy; R_{15} represents hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl; A_1 represents a single bond, a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, alkenylene, cycloalkylene, and arylene, or a divalent group selected from $-O-$, $-SO_2-$, $-O-CO-R_{20}-$, $-CO-O-R_{21}-$, and $-CO-N(R_{22})-R_{23}-$; R_{20} , R_{21} , and R_{23} are the same or

different and represent a single bond, or a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, alkenylene, cycloalkylene, and arylene each of which may contain ether, ester, amide, urethane, or ureide; R₂₂ represents hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl; A₂ represents a single bond, -O-R₂₁-, or -N(R₂₂)-R₂₃-; A₃ represents a single bond, -SO₂-, or a substituted or unsubstituted arylene that may optionally contain alkylene; A₄ represents a single bond, a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, cycloalkylene, and arylene, -O-, -SO₂-, -CO-, or -CO-O-R₂₁-, x, y, and z represent 0 or 1; m and n represent 0, 1, or an integer greater than 1; the repeating unit of the general formula (a) contains at least one group having the general formula (b), (c), or (d); and two of R₂, R₃, and R₄, or one of R₂, R₃, R₄ and R₅ or R₆ may be joined to form a ring.

[Claim 3]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of Claim 1 and Claim 2, further comprising (E) a compound having at least one unsaturated bond that can be polymerized by at least one of an acid and a radical.

[Claim 4]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as

in one of Claim 1, Claim 2, and Claim 3, further comprising (F) an organic base.

[Claim 5]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of Claim 1 to Claim 4, wherein the chemical compound (A) is one selected from sulfonium sulfonates and iodonium sulfonates.

[Claim 6]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of Claim 1 to Claim 4, wherein the chemical compound (A) is one of a N-hydroxyimide sulfonate compound and a disulfonyl diazomethane compound.

[Claim 7]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of Claim 1 to Claim 6, wherein the cross-linking agent (C) is one of a hydroxymethylated phenol, alkoxyethylated phenol, and acyloxymethylated phenol.

[Claim 8]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of Claim 1 to Claim 6, wherein the cross-linking agent (C) is one of alkoxyethylated melamine compound, alkoxyethylated melamine resin, alkoxyethylated urea compound, alkoxyethylated

urea resin, acyloxymethylated melamine compound, acyloxymethylated melamine resin, acyloxymethylated urea compound, and acyloxymethylated urea resin.

[Claim 9]

A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of Claim 1 to Claim 8, wherein the negative resist composition is irradiated with an electron beam under a condition of acceleration voltage at 75 keV or higher.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field Pertinent to the Invention]

The present invention relates to a negative resist composition suitably used for super-microlithography processes and other photofabrication processes for the fabrication of VLSI, high capacity microchips, and the like. More specifically, it relates to a negative photoresist composition that enables formation of extremely fine patterns using x-rays, electron beams, and the like, and still further specifically, it relates to a negative resist composition suitably used for microfabrication of semiconductor devices using high-energy radiation such as electron beam and the like.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Ever-higher integration of integrated circuits has lead to the demands for microfabrication of ultra fine patterns comprising sub-half-micron line widths in manufacturing semiconductor substrates of VLSI and the like. To meet such demands, wavelengths of radiation used in exposure apparatuses for photolithography have been shifted ever lower to the extent that far ultraviolet and excimer laser (XeCl, KrF, ArF, and the like) lights are now under consideration. Furthermore, the use of electron beams and x-rays for even finer pattern fabrication is being discussed.

[0003]

Electron beam lithography and x-ray lithography are considered as the pattern fabrication technologies of the next generation or even the next next generation, which require highly sensitive and highly-resolvable negative resists capable of forming a well-shaped resist profile with vertical sidewalls. Electron beam lithography is a technique wherein an accelerated electron beam collides with and scatters from atoms of a resist material to provide the resist compound with the energy that causes the resist material to react and form an image. Using a highly accelerated electron beam increases linearity and reduces the effect of electron scattering so that patterns with high resolution and vertical wall profile can be formed, but at the same time it increases transmittance of the beam, resulting in lower sensitivity. Because of such trade-off relationship of sensitivity versus resolution and resist profile in electron beam

lithography, it has been a challenge to improve all these properties concurrently. To meet the challenge, highly sensitive chemically amplified resists, which mainly incorporate acid catalyst reactions, are employed. For negative resist compositions, alkali-soluble resins, acid generators, and acid-induced cross-linking agents have been effectively used as their main components.

[0004]

Various types of alkali-soluble resins have been suggested for negative chemically amplified resists. Examples include novolac phenol resins disclosed in Japanese Patent (JP-B) No. 2505033, Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 03-170554, and JP-A No. 06-118646, polyvinyl phenol resins having narrow molecular weight distribution as disclosed in JP-A No. 07-311463 and JP-A No. 08-292559, partly modified phenol resins containing cyclic alcohols by addition of hydrogen as disclosed in JP-A No. 03-87746 and JP-A No. 08-44061, polyvinyl phenol resins having a portion of hydroxyl groups protected by alkyl as disclosed in JP-A No. 07-295200 and 08-152717, polyvinyl phenol resins containing acid-inactive protecting groups such as acyl as disclosed in JP-A No. 08-339086, polyvinyl phenol resins co-polymerized with styrene as disclosed in JP-A No. 06-67431 and JP-A No. 10-10733, polyvinyl phenol resins co-polymerized with (meth)acrylate monomers as disclosed in JP-A No. 09-166870, and resins having carboxyl as disclosed in JP-A No. 08-240911.

[0005]

As for acid generators, examples include organic halogen compounds disclosed in Japanese Patent Application Publication (JP-B) No. 08-3635, aromatic compounds substituted by bromide and chloride disclosed in JP-A No. 02-52348, aromatic compounds having alkyl and alkoxy each substituted by bromide and chloride as disclosed in JP-A No. 04-367864 and JP-A No. 04-367865, iodonium and sulfonium compounds disclosed in JP-A No. 02-150848 and JP-A No. 06-199770, haloalkane sulfonate compounds disclosed in JP-A No. 03-87746, diazo disulfone and diazo sulfone compounds disclosed in JP-A No. 04-210960 and JP-A No. 04-217249, alkyl triazine compounds substituted by bromide and iodine disclosed in JP-A No. 04-336454, sulfonamide compounds and sulfonimide compounds disclosed in JP-A No. 04-291258, polyhydric phenol sulfonates disclosed in JP-A No. 04-291259, naphthoquinone diazide-4-sulfonate compounds disclosed in JP-A No. 04-291260, JP-A No. 04-291261, and JP-A No. 06-202320, disulfone compounds disclosed in JP-A No. 05-210239, N-oxyimido sulfonate compounds disclosed in JP-A No. 06-236024, and benzyl sulfonate compounds disclosed in U.S. Patent No. 5344742.

[0006]

Furthermore, acid-induced cross-linking agents are described elsewhere. For example, JP-A No. 03-75652, JP-A No. 05-181277, and JP-A No. 07-146556 disclose methoxy methylmelamine compounds, JP-A No. 04-281455, JP-A No. 05-232702, and JP-A No. 06-83055

disclose compounds having alkoxymethoxy (alkoxymethyl ether group), JP-A No. 05-281715 discloses oxazine compounds, JP-A No. 05-134412 and JP-A No. 06-3825 disclose aromatic compounds having alkoxyalkyl, JP-A No. 06-194838 discloses trioxane compounds, and JP-A No. 01-293339 discloses compounds having alkoxyethylimino (also known as alkoxymethylnitrene or alkoxyethylaminylene having the formula $\text{ROCH}_2\text{N}<$). However, no combination of these substances is capable of fully achieving sufficient sensitivity under irradiation of electron beams of high acceleration voltage or x-rays. In addition, achieving satisfactory levels of sensitivity, resolution, and resist profile simultaneously has been the issue for these compounds. Furthermore, the capability of inhibiting development defects and a good coatability (the capability of forming an uniform coating) have been required.

[0007]

[Problem to be Solved by the Invention]

It is, therefore, an object of the present invention to meet the challenges of performance-enhancing techniques in microfabrication of semiconductor devices that incorporates electron beams or x-rays, and to provide a negative chemically amplified resist composition for electron beams and x-rays wherein the composition has satisfactory properties of sensitivity, resolution, resist profile, development defect, and coatability upon the use of electron beams and x-rays. It is another object of the present invention to provide a negative

chemically amplified resist composition for electron beams and x-rays having high sensitivity applicable to next-generation EB irradiation apparatuses (EB block irradiator or EB stepper that are aimed to improve throughput) that are suitable for semiconductor device production.

[0008]

[Means for Solving Problem]

The inventors of the present invention have discovered, after intensive discussions on the properties described above, that the objects of the present invention can be accomplished by using certain compositions illustrated below and thus completed the present invention. The present invention comprises the following compositions.

[0009]

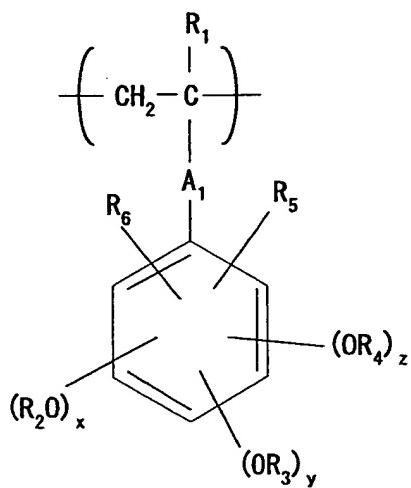
- (1) A negative resist composition for electron beams and x-rays comprising (A) a chemical compound that generates at least one of an acid and a radical upon irradiation of one of an electron beam and x-ray, (B) a resin insoluble in water and soluble in alkaline aqueous solution having at least one unsaturated bond that can be polymerized by at least one of an acid and a radical, (C) a cross-linking agent that forms cross-links with the resin (B) upon the action of the acid, and (D) at least one of a fluorosurfactant and/or silicone surfactant.

[0010]

(2) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in (1), wherein the resin (B) comprises a repeating unit having the general formula (a):

[0011]

[Formula 3]



(a)

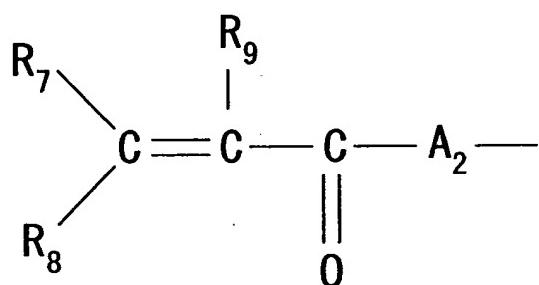
[0012]

wherein R_1 represents hydrogen, halogen, cyano, substituted or unsubstituted alkyl, or substituted or unsubstituted haloalkyl; R_2 , R_3 , and R_4 independently represent hydrogen, a group having the general formula (b), (c), or (d), substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aryl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or

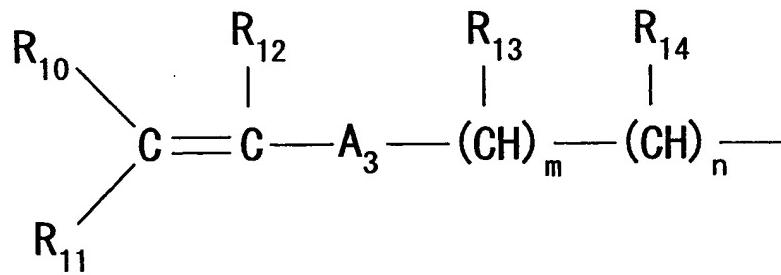
unsubstituted acyl; R₅ and R₆ are the same or different and represent hydrogen, hydroxyl, halogen, cyano group, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted alkenyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl; the general formulae (b), (c), and (d) are as follows:

[0013]

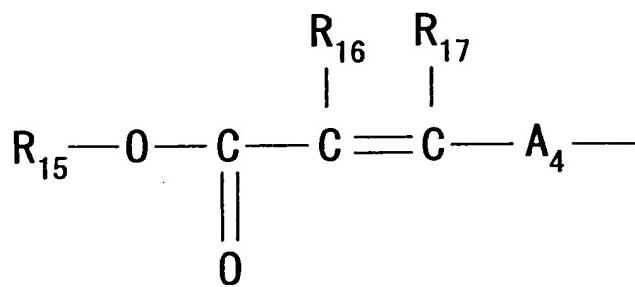
[Formula 4]



(b)



(c)



(d)

[0014]

wherein R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₆, and R₁₇ independently represent hydrogen, halogen, cyano, substituted or unsubstituted alkyl, or substituted or unsubstituted haloalkyl; R₁₃ and R₁₄ independently represent hydrogen, halogen, hydroxyl, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted alkoxy, or substituted or unsubstituted acyloxy; R₁₅ represents hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl; A₁ represents a single bond, a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, alkenylene, cycloalkylene, and arylene, or a divalent group selected from -O-, -SO₂-, -O-CO-R₂₀-, -CO-O-R₂₁-, and -CO-N(R₂₂)-R₂₃-; R₂₀, R₂₁, and R₂₃ are the same or different and represent a single bond, or a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, alkenylene, cycloalkylene, and arylene each of which may contain ether, ester, amide, urethane, or ureide; R₂₂ represents hydrogen, substituted or

unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl; A₂ represents a single bond, -O-R₂₁-, or -N(R₂₂)-R₂₃-; A₃ represents a single bond, -SO₂-, or a substituted or unsubstituted arylene that may optionally contain alkylene; A₄ represents a single bond, a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, cycloalkylene, and arylene, -O-, -SO₂-, -CO-, or -CO-O-R₂₁-, x, y, and z represent 0 or 1; m and n represent 0, 1, or an integer greater than 1; the repeating unit of the general formula (a) contains at least one group having the general formula (b), (c), or (d); and two of R₂, R₃, and R₄, or one of R₂, R₃, R₄ and R₅ or R₆ may be joined to form a ring.

[0015]

(3) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of (1) and (2), further comprising (E) a compound having at least one unsaturated bond that can be polymerized by at least one of an acid and a radical.

[0016]

(4) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of (1), (2), and (3), further comprising (F) an organic base.

[0017]

(5) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of (1) to (4), wherein the chemical compound (A) is one selected from sulfonium sulfonates and iodonium sulfonates.

[0018]

(6) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of (1) to (4), wherein the chemical compound (A) is one of a N-hydroxyimide sulfonate compound and a disulfonyl diazomethane compound.

[0019]

(7) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of (1) to (6), wherein the cross-linking agent (C) is one of a hydroxymethylated phenol, alkoxyethylated phenol, or acyloxymethylated phenol.

[0020]

(8) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of (1) to (6), wherein the cross-linking agent (C) is one of alkoxyethylated melamine compound, alkoxyethylated melamine resin, alkoxyethylated urea compound, alkoxyethylated urea resin, acyloxymethylated melamine compound, acyloxymethylated melamine resin, acyloxymethylated urea compound, and acyloxymethylated urea resin.

[0021]

(9) A negative resist composition for electron beams and x-rays as in one of (1) to (8), wherein the negative resist composition is irradiated with an electron beam under a condition of acceleration voltage at 75 keV or higher.

[0022]

[Embodiments]

The compounds for the present invention are described in detail in the following sections.

(1) Resins (B) of the present invention

The resin (B) of the present invention is insoluble in water and soluble in alkaline aqueous solution, the resin having at least one unsaturated bond that can be polymerized by at least one of an acid and a radical. Preferred resins can be selected from a wide range of resins such as phenol novolac resins, polyvinyl phenol resins, copolymers having a repeating structural unit derived from vinyl phenol, resins derived from a polyvinyl phenol resin by protecting or modifying a portion of the resin, and resins derived from poly(meth)acrylates having phenyl of which a portion or all of phenyl groups are substituted with groups containing unsaturated bonds that can be polymerized by at least one of an acid and a radical. Preferable resins are those derived from phenol having a repeating structural unit of the general formula (a) as described above.

[0023]

In the general formula (a), R₁ represents hydrogen, halogen, cyano, substituted or unsubstituted alkyl, or substituted or unsubstituted haloalkyl. R₂, R₃, and R₄ independently represent hydrogen, a group having the general formula (b), (c), or (d), substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aryl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted acyl. R₅ and R₆ are the same or different and represent hydrogen, hydroxyl, halogen, cyano group, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted alkenyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl.

[0024]

R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₆, and R₁₇ independently represent hydrogen, cyano, substituted or unsubstituted alkyl, or substituted or unsubstituted haloalkyl. R₁₃ and R₁₄ independently represent hydrogen, halogen, hydroxyl, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted alkoxy, or substituted or unsubstituted acyloxy. R₁₅ represents hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl.

[0025]

A_1 represents a single bond, a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, alkenylene, cycloalkylene, and arylene, or a divalent group selected from $-O-$, $-SO_2-$, $-O-CO-R_{20}-$, $-CO-O-R_{21}-$, and $-CO-N(R_{22})-R_{23}-$. R_{20} , R_{21} , and R_{23} are the same or different and represent a single bond, or a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, alkenylene, cycloalkylene, and arylene each of which may contain ether, ester, amide, urethane, or ureide.

[0026]

R_{22} represents hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted cycloalkyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl. A_2 represents a single bond, $-O-R_{21}-$, or $-N(R_{22})-R_{23}-$. A_3 represents a single bond, $-SO_2-$, or a substituted or unsubstituted arylene that may optionally contain alkylene. A_4 represents a single bond, a substituted or unsubstituted divalent group selected from alkylene, cycloalkylene, and arylene, $-O-$, $-SO_2-$, $-CO-$, or $-CO-O-R_{21}-$.

[0027]

Letters x , y , and z represent 0 or 1. Letters m and n represent 0, 1, or an integer greater than 1. The repeating unit of the general formula (a) contains at least one group having the general formula (b), (c), or (d). Two of R_2 , R_3 , and R_4 , or one of R_2 , R_3 , R_4 and R_5 or R_6 may

be joined to form a ring.

[0028]

Alkyl groups for R₁ to R₁₇ and R₂₂ preferably have 1 to 8 carbon atoms including preferred groups of methyl, ethyl, propyl, n-butyl, sec-butyl, hexyl, 2-ethylhexyl, and octyl.

[0029]

Cycloalkyl groups for R₂ to R₅, R₁₅, and R₂₂ may be monocyclic or polycyclic. Monocyclic cycloalkyl groups preferably have 3 to 8 carbon atoms such as cyclopropyl, cyclopentyl, and cyclohexyl. Preferred polycyclic cycloalkyl groups are, for example, adamantyl, norbornyl, isobornyl, dicyclopentyl, alpha-pinyl, and tricyclodecanyl.

[0030]

Alkenyl groups for R₅ and R₆ preferably have 2 to 8 carbon atoms including preferred groups of vinyl, allyl, butenyl, and cyclohexenyl.

[0031]

Aryl groups for R₂ to R₆, R₁₅ and R₂₂ preferably have 6 to 15 carbon atoms including preferred groups of phenyl, tolyl, dimethyl phenyl, 2,4,6-trimethyl phenyl, naphthyl, and anthryl. Aralkyl groups for R₂ to R₆, R₁₅ and R₂₂ preferably have 7 to 12 carbon atoms including preferred groups of benzyl, phenethyl, and naphthylmethyl.

[0032]

Haloalkyl groups for R₁, R₇ to R₁₂, R₁₆ and R₁₇ preferably have 1 to 4 carbon atoms including preferred groups of chloromethyl, chloroethyl, chloropropyl, chlorobutyl, bromomethyl, and bromoethyl. Acyl groups for R₂ to R₄ preferably have 1 to 10 carbon atoms including preferred groups of formyl, acetyl, propanoyl, butanoyl, pivaloyl, and benzoyl.

[0033]

Alkoxy groups for R₁₃ and R₁₄ preferably have 1 to 8 carbon atoms including preferred groups of methoxy, ethoxy, propoxy, and butoxy. Acyloxy groups preferably have 1 to 10 carbon atoms including preferred groups of acethoxy, propanoyloxy, and benzoyloxy.

[0034]

Alkylene groups for A₁, A₄, R₂₀, R₂₁, and R₂₃ preferably have 1 to 8 carbon atoms including preferred groups of methylene, ethylene, propylene, butylene, hexylene, and octylene. Alkenylene groups for A₁, R₂₀, R₂₁, and R₂₃ preferably have 2 to 6 carbon atoms including preferred groups of ethenylene, propenylene, and butenylene.

[0035]

Cycloalkylene groups for A₁, A₄, R₂₀, R₂₁, and R₂₃ preferably

have 5 to 8 carbon atoms including preferred groups of cyclopentylene and cyclohexylene. Arylene groups for A₁, A₃, A₄, R₂₀, R₂₁, and R₂₃ preferably have 6 to 12 carbon atoms including preferred groups of phenylene, tolylene, xylylene, and naphthylene.

[0036]

Substituent groups that may substitute these groups described above include those having active hydrogen (such as amino, amido, ureido, urethane, hydroxyl, and carboxyl) and other groups such as halogen atom (fluorine, chloride, bromide, and iodine), alkoxy (methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, and the like), thioether, acyl (acetyl, propanoyl, benzoyl, and the like), acyloxy (acetoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, and the like), alkoxycarbonyl (methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, and the like), cyano, and nitro. Specially preferred are the groups containing active hydrogen such as amino, hydroxyl, carboxyl, and the like.

[0037]

Rings that are formed as two of R₂, R₃, and R₄, or one of R₂, R₃, R₄ and R₅ or R₆ are joined together preferably have 4 to 7 ring members including oxygen atom such as benzofuran ring, benzo dioxonol ring, benzopyran ring and the like.

[0038]

The resins (B) of the present invention may comprise solely of

the repeating units of the general formula (a), or it may utilize a co-polymer featuring additive polymerizable monomers in order to further enhance the performance of the negative resist of the present invention.

[0039]

Monomers that can be used for such co-polymerization include, for example, compounds having one unsaturated bond capable for addition polymerization selected from the group consisting of acrylic esters, acrylamide and its derivatives, methacrylates, methacryl amide and its derivatives, allyl compounds, vinyl ethers, vinyl esters, styrene and its derivatives, crotonates, and the like that are not described above.

[0040]

More specifically, acrylic esters include, for example, alkyl acrylates preferably having alkyl of 1 to 10 carbon atoms (examples include methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, t-butyl acrylate, amyl acrylate, cyclohexyl acrylate, ethylhexyl acrylate, octyl acrylate, t-octyl acrylate, chloroethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2,2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-hydroxypentyl acrylate, trimethylolpropane monoacrylate, pentaerythritol monoacrylate, glycidyl acrylate, benzyl acrylate, furfuryl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, and the like) and aryl acrylates (such as phenyl acrylate and the like);

[0041]

methacrylates include, for example, alkyl methacrylate preferably having alkyl of 1 to 10 carbon atoms (examples include methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, t-butyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, chlorobenzyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxybutyl methacrylate, 5-hydroxypentyl methacrylate, 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, trimethylolpropane monomethacrylate, pentaerythritol monomethacrylate, glycidyl methacrylate, furfuryl methacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, and the like) and aryl methacrylates (such as phenyl methacrylate, cresyl methacrylate, naphthyl methacrylate, and the like);

[0042]

acrylamide and its derivatives include, for example, acrylamide and N-alkylacrylamides (preferably having alkyl of 1 to 10 carbon atoms such as methyl, ethyl, propyl, butyl, t-butyl, heptyl, octyl, cyclohexyl, benzyl, hydroxylethyl, and the like), N-arylacrylamides (the aryl group of which are, for example, phenyl, tolyl, nitrophenyl, naphthyl, cyanophenyl, hydroxyphenyl, carboxyphenyl, and the like), N,N-dialkylacrylamides (preferably having alkyl of 1 to 10 carbon atoms such as methyl, ethyl, butyl, isobutyl, ethylhexyl, cyclohexyl,

and the like), N,N-diaryl acrylamides (the aryl group of which are, for example, phenyl and the like), N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methyl acrylamide, and N-2-acetoamidoethyl-N-acetyl acrylamide;

[0043]

methacryl amide and its derivatives include, for example, methacryl amide, N-alkyl methacryl amides (preferably having alkyl of 1 to 10 carbon atoms such as methyl, ethyl, t-butyl, ethylhexyl, hydroxyethyl, cyclohexyl, and the like), N-aryl methacryl amides (the aryl group of which are, for example, phenyl and the like), N,N-dialkyl methacryl amides (the alkyl group of which are, for example, ethyl, propyl, butyl, and the like), N,N-diaryl methacryl amides (the aryl group of which are, for example, phenyl and the like), N-hydroxyethyl-N-methyl methacryl amide, N-methyl-N-phenyl methacryl amide, and N-ethyl-N-phenyl methacryl amide; allyl compounds include, for example, allyl esters (for example, allyl acetate, allyl caproate, allyl caprylate, allyl laurate, allyl parmitate, allyl stearate, allyl benzoate, allyl acetoacetate, allyl lactate, and the like) and allyloxyethanol;

[0044]

vinyl ethers include, for example, alkyl vinyl ethers (such as hexyl vinyl ether, octyl vinyl ether, decyl vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, methoxyethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, chloroethyl

vinyl ether, 1-methyl-2,2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethylbutyl vinyl ether, hydroxy ethyl vinyl ether, diethylene glycol vinyl ether, dimethyl aminoethyl vinyl ether, diethyl aminoethyl vinyl ether, butyl aminoethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydro furfuryl vinyl ether, and the like) and vinyl aryl ethers (such as vinyl phenyl ether, vinyl tolyl ether, vinyl chlorophenyl ether, vinyl-2,4-dichloro phenyl ether, vinyl naphthyl ether, vinyl anthranyl ether, and the like);

[0045]

vinyl esters include, for example, vinyl butylate, vinyl isobutylate, vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, vinyl valerate, vinyl caproate, vinyl chloro acetate, vinyl dichloro acetate, vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, vinyl phenyl acetate, vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butylate, vinyl cyclohexyl carboxylate, vinyl benzoate, vinyl salicylate, vinyl chlorobenzoate, vinyl tetrachloro benzoate, and vinyl naphthoate;

[0046]

styrene and its derivatives include, for example, styrene, alkyl styrenes (for example, methyl styrene, dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, diethyl styrene, isopropyl styrene, butyl styrene, hexyl styrene, cyclohexyl styrene, decyl styrene, benzyl styrene, chloromethyl styrene, trifluoromethyl styrene, ethoxymethyl styrene, acetoxyethyl styrene, and the like), alkoxy styrenes (such as methoxy styrene, 4-methoxy-3-methylstyrene, dimethoxy styrene, and the like),

halogen styrenes (for example, chloro styrene, dichloro styrene, trichloro styrene, tetrachloro styrene, pentachloro styrene, bromo styrene, dibromo styrene, iodo styrene, fluoro styrene, trifluoro styrene, 2-bromo-4-trifluoro methyl styrene, 4-fluoro-3-trifluoro methyl styrene, and the like), and carboxy styrene;

[0047]

crotonates include, for example, alkyl crotonates (such as butyl crotonate, hexyl crotonate, glycerin monocrotonate, and the like); and dialkyl itaconates (for example, dimethyl itaconate, diethyl itaconate, dibutyl itaconate, and the like); dialkyl esters of maleic acid or fumaric acid (such as dimethyl maleate, dibutyl fumarate, and the like); maleic anhydride; maleimide; acrylonitrile; methacrylonitrile; maleonitrile; and the like. Other unsaturated compounds capable of addition polymerization and co-polymerization are also generally acceptable.

[0048]

Of these monomers, ones that improve solubility in alkaline aqueous solutions such as maleimide or carboxy-containing monomers including carboxy styrene, N-(carboxy phenyl) acrylamide, N-(carboxy phenyl) methacryl amide, and the like are preferable as one of the co-polymerization components. As for the resin compositions of the present invention, the ratio of the additive polymerizable monomers to the whole repeating unit is preferably 50

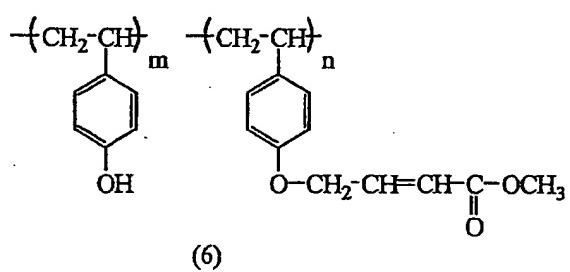
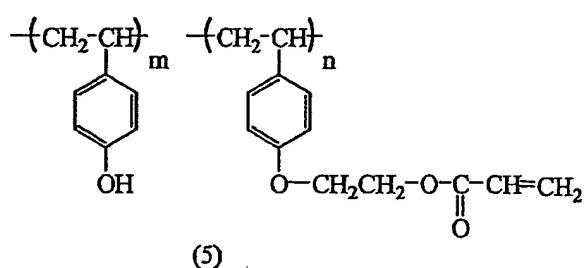
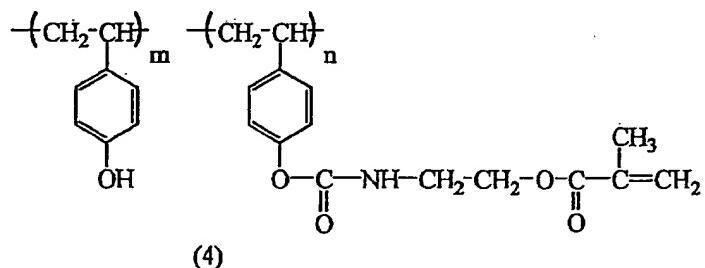
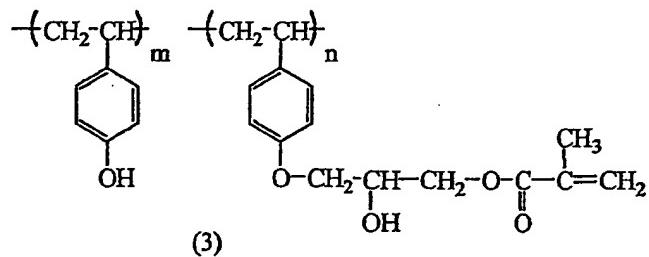
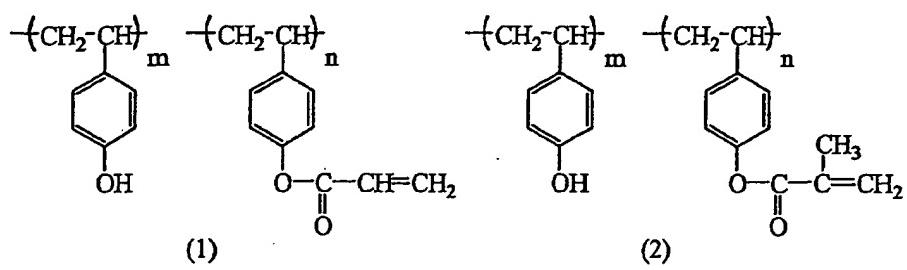
mole percent or less, more preferably 30 mole percent or less.

[0049]

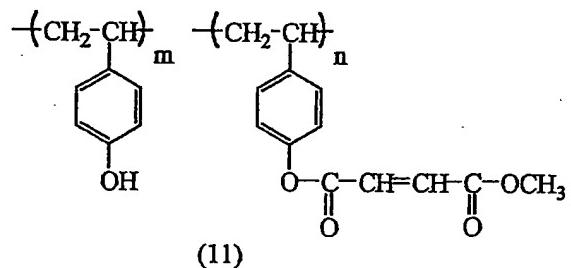
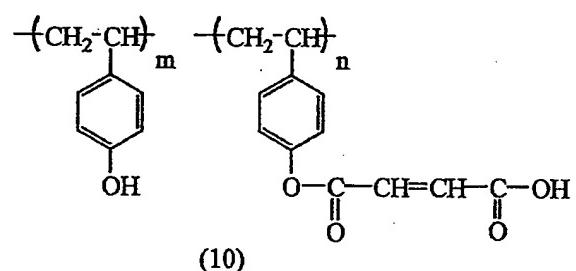
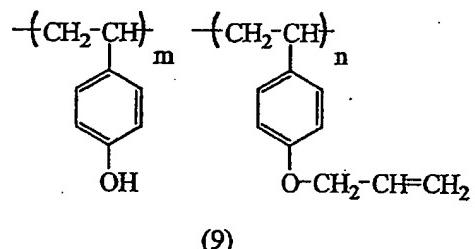
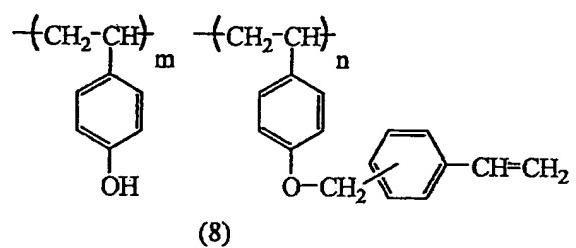
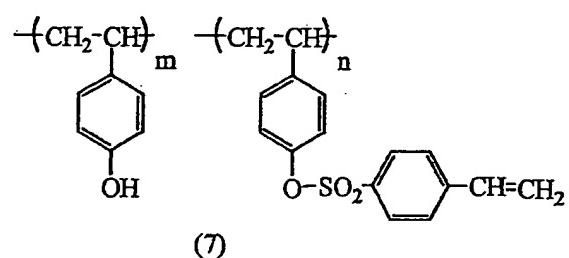
Examples of resins having repeating units of the general formula (a) are shown in the following sections. However, these examples do not limit the present invention in any aspect.

[0050]

[Formula 5]

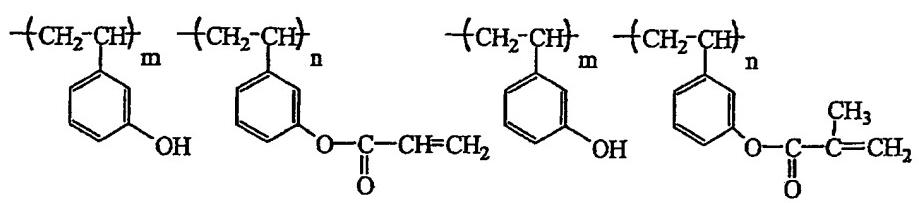


[0051]
[Formula 6]

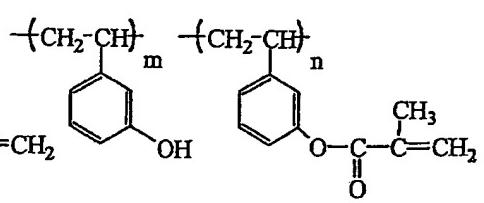


[0052]

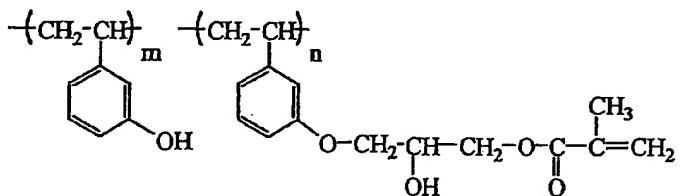
[Formula 7]



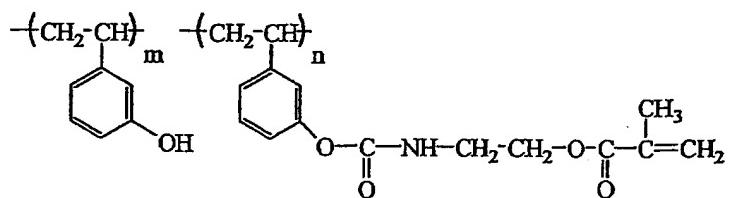
(12)



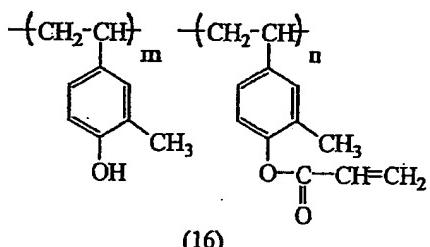
(13)



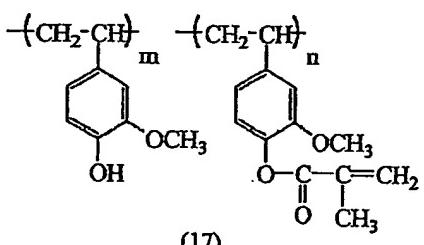
(14)



(15)



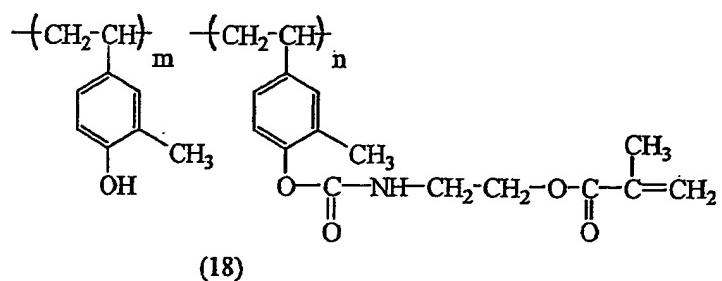
(16)



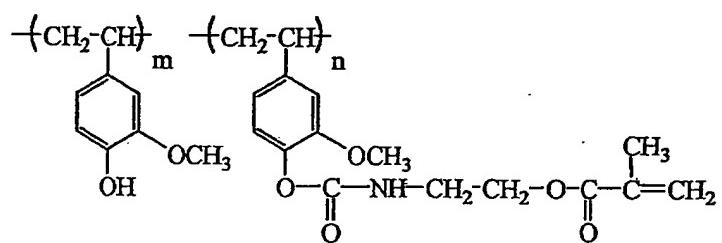
(17)

[0053]

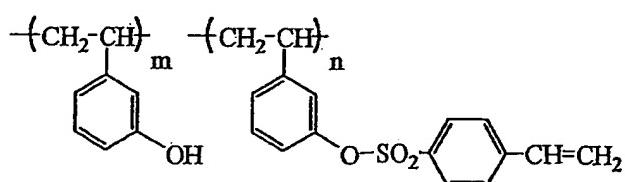
[Formula 8]



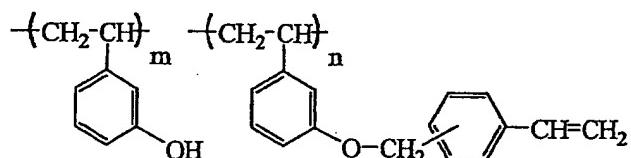
(18)



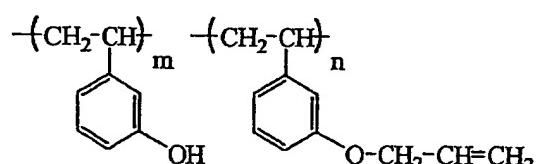
(19)



(20)



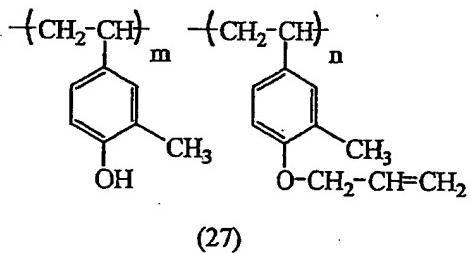
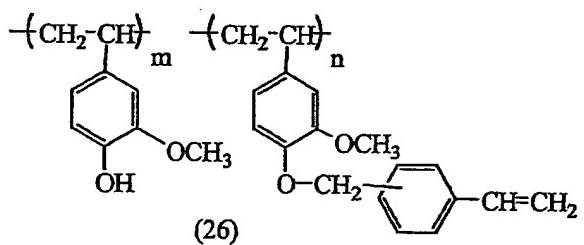
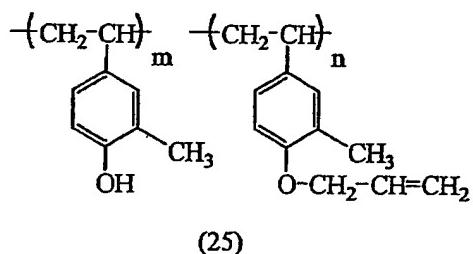
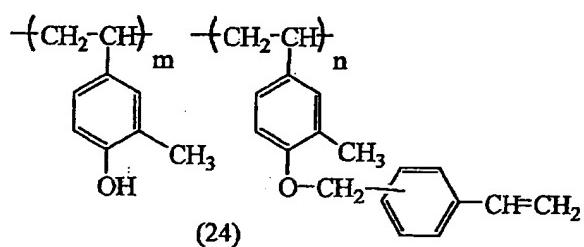
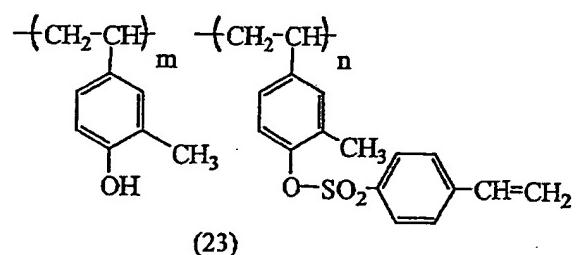
(21)



(22)

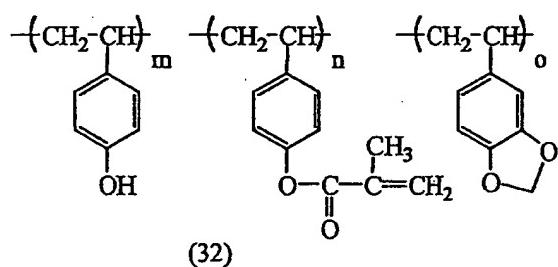
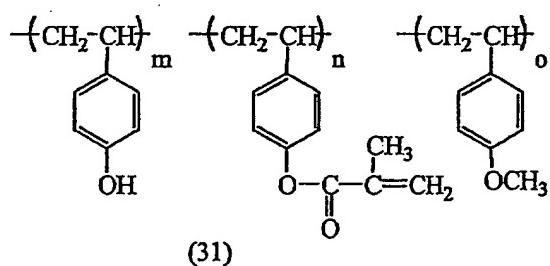
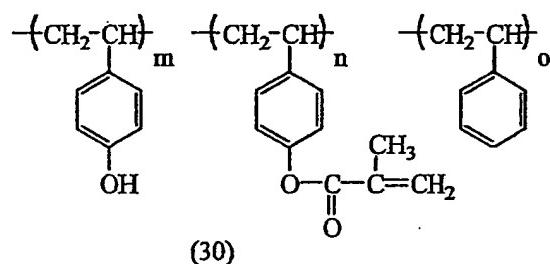
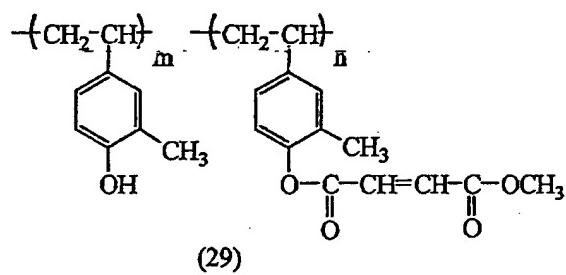
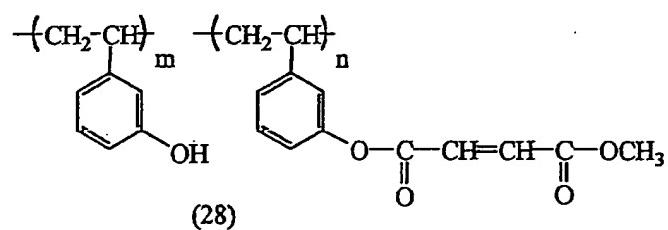
[0054]

[Formula 9]



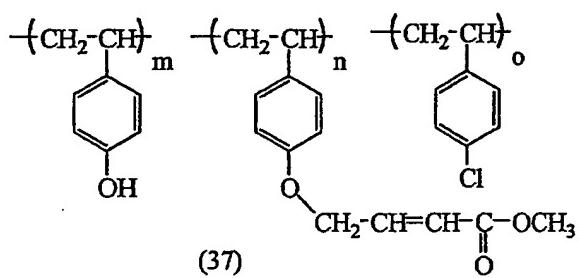
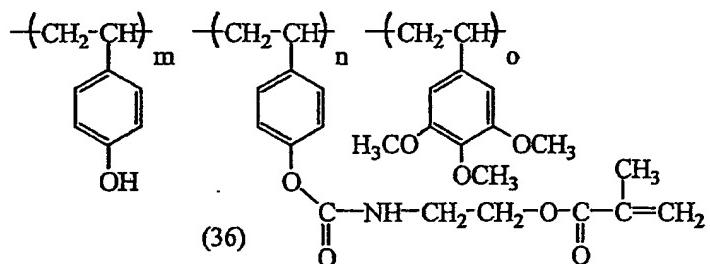
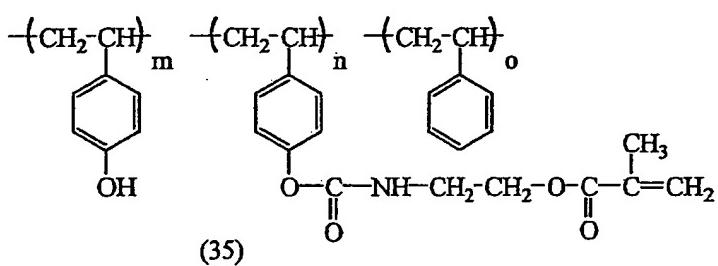
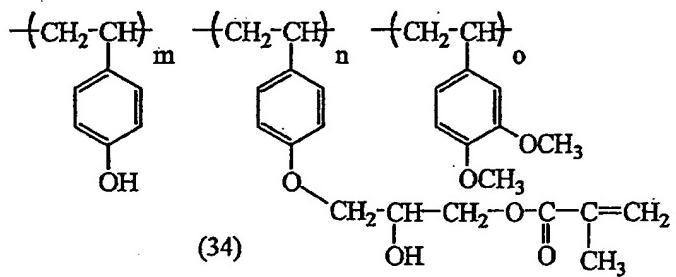
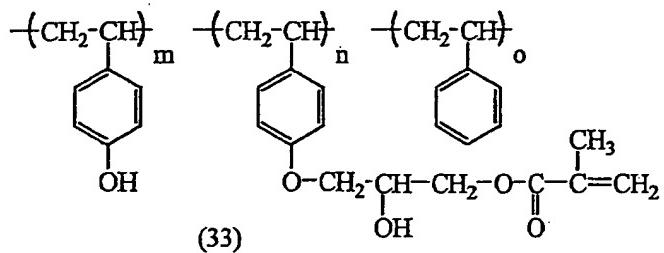
[0055]

[Formula 10]



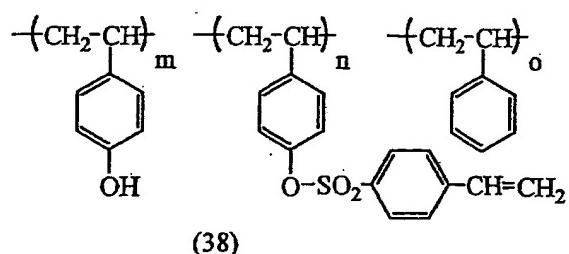
[0056]

[Formula 11]

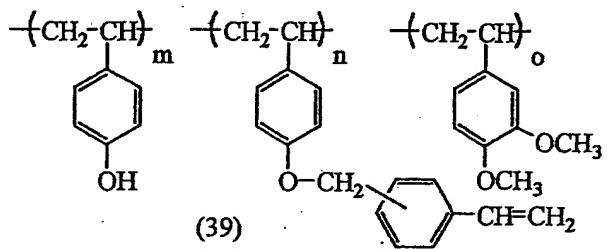


[0057]

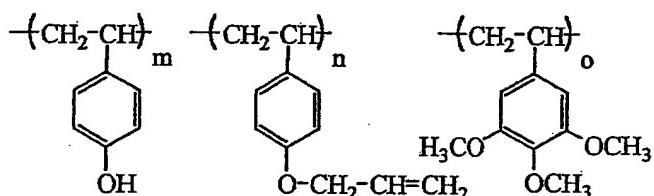
[Formula 12]



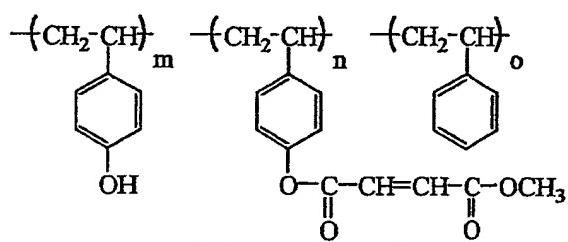
(38)



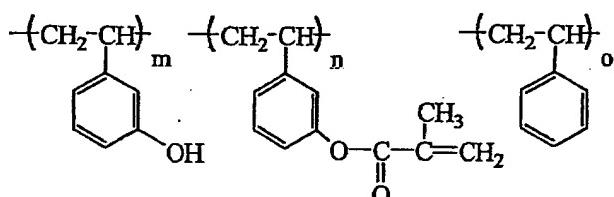
(39)



(40)



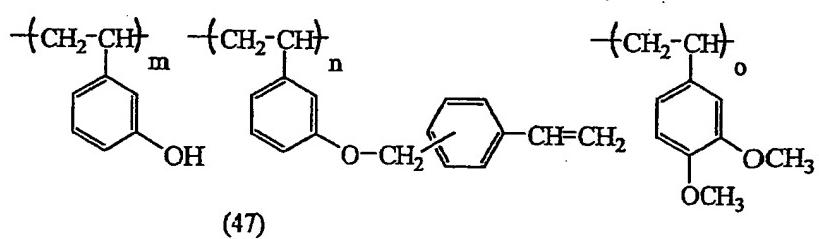
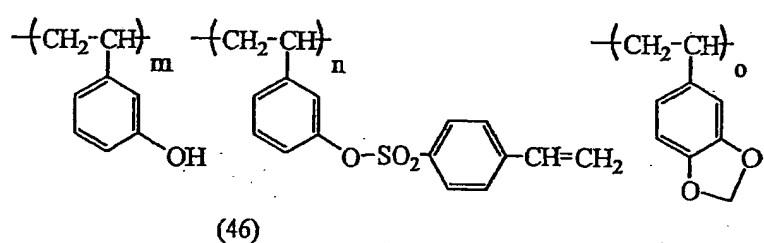
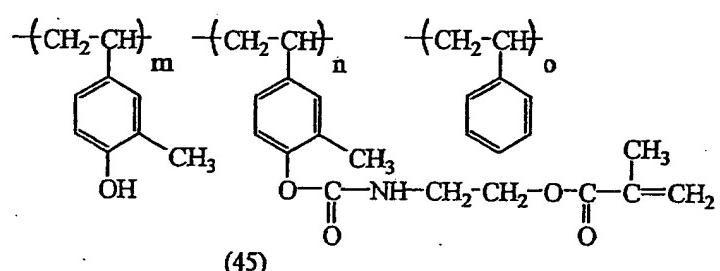
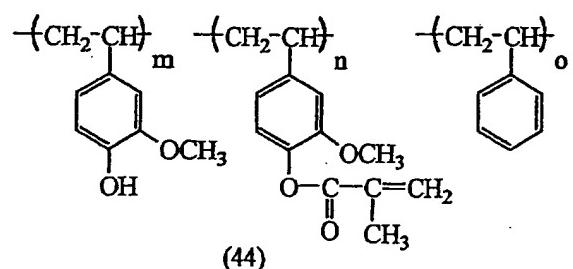
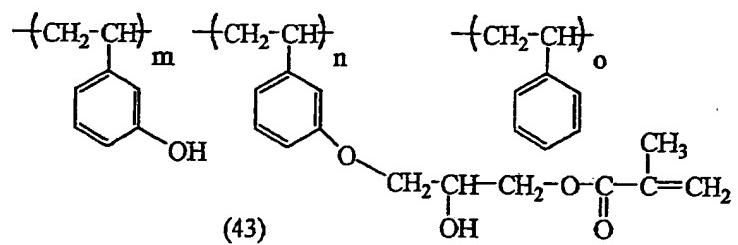
(41)



(42)

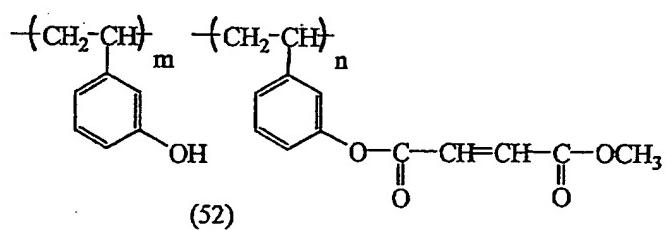
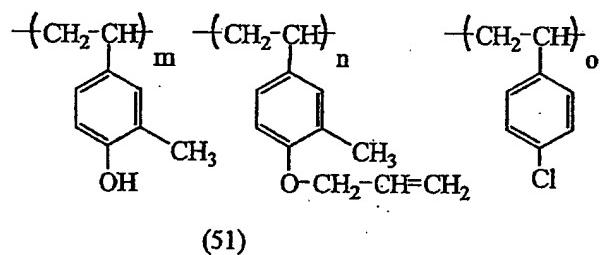
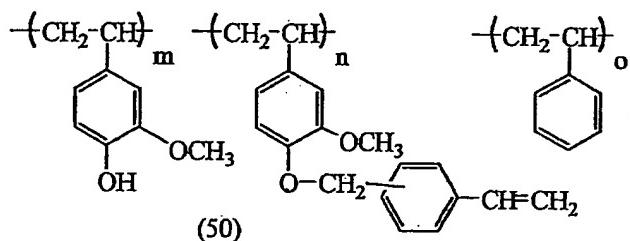
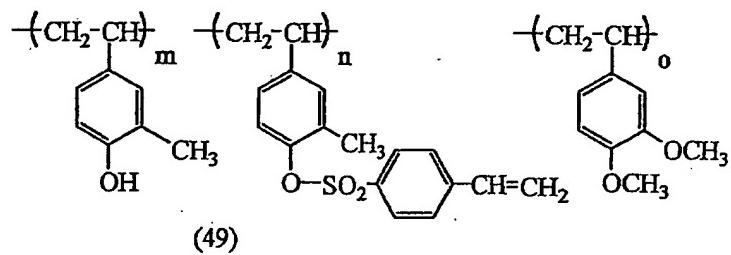
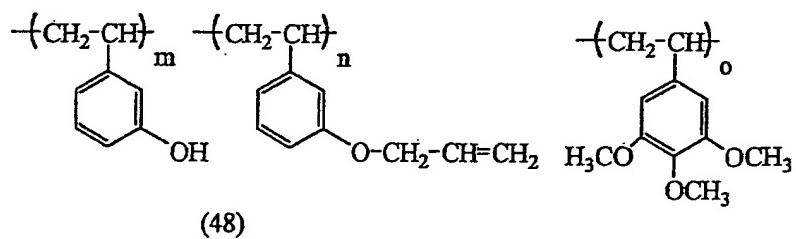
[0058]

[Formula 13]



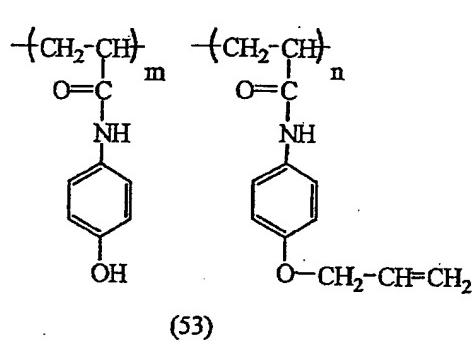
[0059]

[Formula 14]

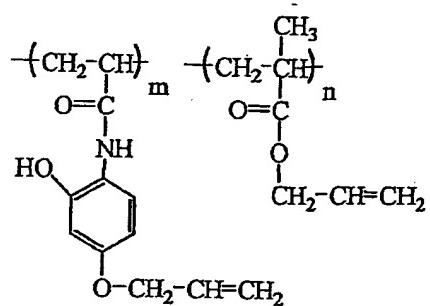


[0060]

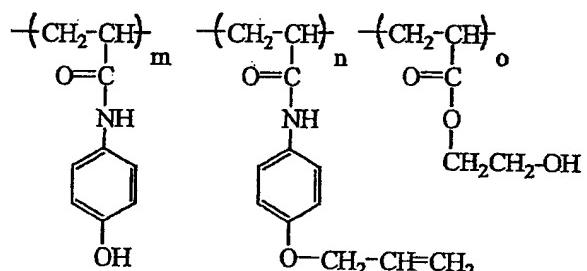
[Formula 15]



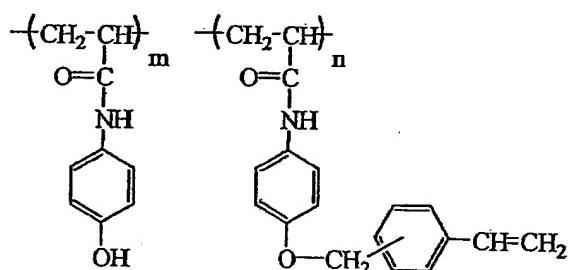
(53)



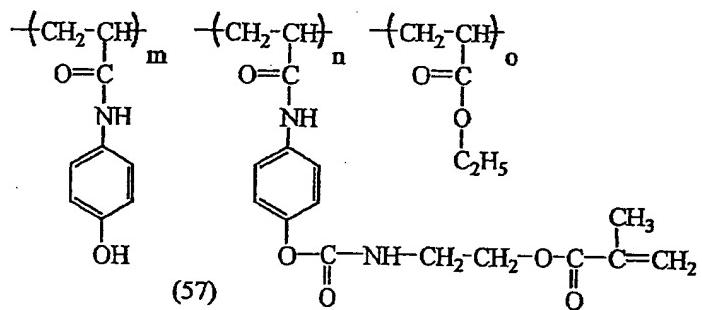
(54)



(55)



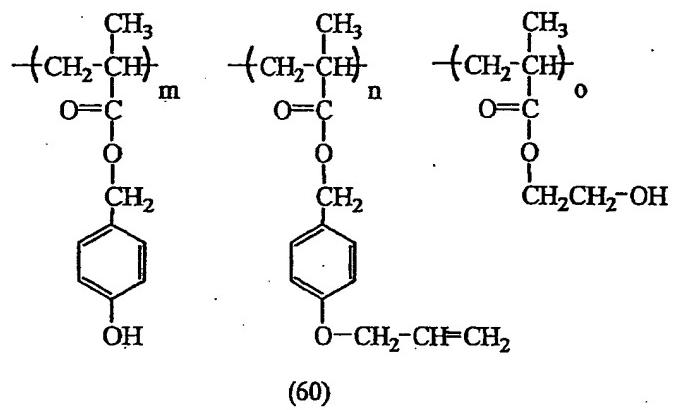
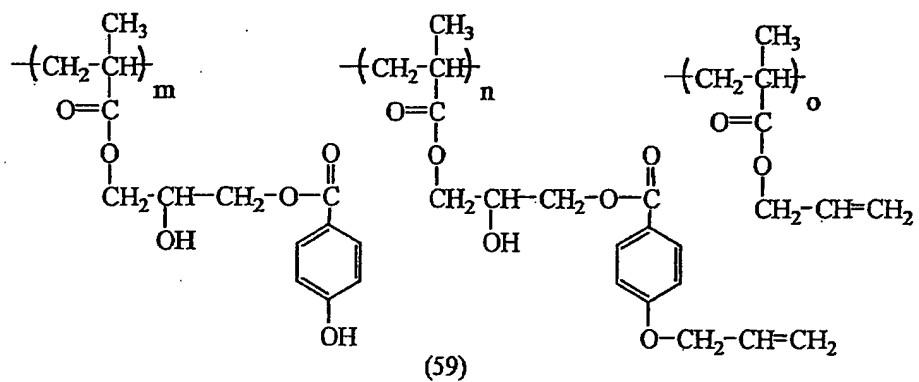
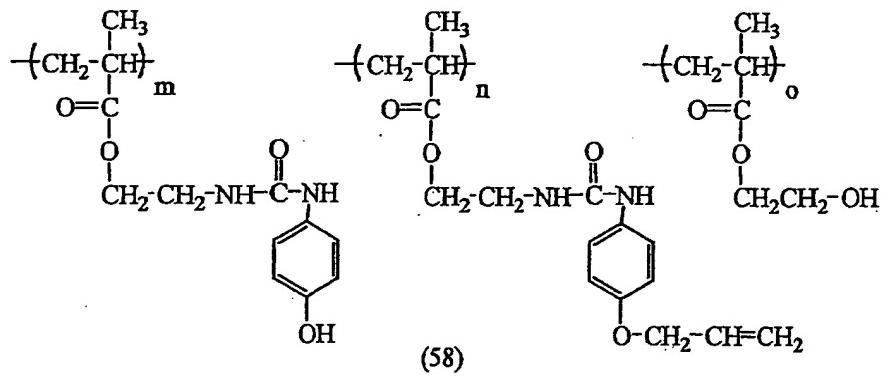
(56)



(57)

[0061]

[Formula 16]



[0062]

Letters "m", "n", and "o" represent the mole percentage of each component of a resin composition. For a two-component resin, "m" is in a range of from 10 to 95 and "n" from 5 to 90, with "m" preferably ranging from 40 to 90 and "n" from 10 to 60. For a three-component resin, "m" is in a range of from 10 to 90, "n" from 5 to 85, and "o" from 5 to 85, with "m" preferably ranging from 40 to 80, "n" from 10 to 50, and "o" from 10 to 50.

[0063]

Preferred weight-average molecular weight of the resin (B) preferably having a repeating structural unit of the general formula (a) is from 1,000 to 200,000, and more preferably from 3,000 to 50,000. Molecular weight distribution of the resin is from 1 to 10, preferably from 1 to 3, and still more preferably from 1 to 1.5. Resins with lower molecular distribution are superior in resolution, resist-profile, and roughness with smoother sidewalls in a developed resist pattern. A ratio of the repeating unit of the general formula (a) to the whole resin is 5 to 100 mole percent, preferably 10 to 90 mole percent.

[0064]

An alkali-soluble resin having the structural unit of the general formula (a) for the present invention can be synthesized using the methods as described in Macromolecules (1995), 28 (11), pp. 3787 - 3789; Polym. Bull. (Berlin) (1990), 24 (4), pp. 385 - 389; and JP-A No.

08-286375. These methods employ radical polymerization or living anionic polymerization in order to obtain the desired resins. These resins may be used singly or as a mixture of two or more of them.

[0065]

Here, weight-average molecular weight is determined by gel permeation chromatography calibrated with polystyrene standards. Preferred dissolution rate of an alkali-soluble resin in a 0.261 N tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) solution at 23°C is 20 Å/s or more. Especially preferred are the resins with dissolution rate of 200 Å/s or more. Alkali-soluble resins of the present invention may be used singly or as a mixture with other alkali-soluble resins. Up to 100 parts by weight of the additive alkali-soluble resin may be mixed with 100 parts by weight of the alkali-soluble resins of the present invention. Examples of the additive alkali-soluble resins that can be used together are listed below.

[0066]

Such resins include, but are not limited to, novolac resin, hydrogenated novolac resin, acetone-pyrogallol resin, styrene-maleic acid anhydride copolymer, carboxy-containing methacryl resins and their derivatives. The amount of the resin (B) to all solid parts of the composition is from 30 to 95 percent by weight, preferably from 40 to 90 percent by weight, and more preferably from 50 to 80 percent by weight.

[0067]

(2) Chemical compound (A) of the present invention that generates at least one of an acid and a radical upon irradiation of an electron beam or an x-ray

The component (A) used for the present invention can be any compound that generates at least one of an acid and a radical upon irradiation of an electron beam or an x-ray. Here, a compound that generates at least one of an acid and a radical represents one of an acid-generating compound, a radical-generating compound, and a compound that generates both an acid and a radical.

[0068]

Such compounds that generate at least one of an acid and a radical upon irradiation of an electron beam or an x-ray may be suitably selected from the group consisting of a photoinitiator for photoinitiated cationic polymerization, a photoinitiator for photoinitiated radical polymerization, a photoinitiated decolorization agent, a photoinitiated discolorization agent, any known compound used for microresists and the like that generates an acid upon photoinitiation, and a mixture of two or more of these compounds.

[0069]

In addition, polymers that incorporate these compounds or radicals that generate at least one of an acid and a radical upon

irradiation of an electron beam or an x-ray as their principal chain or side chains, such as those disclosed in JP-A No. 63-26653, JP-A No. 55-164824, JP-A No. 62-69263, JP-A No. 63-146038, JP-A No. 63-163452, JP-A No. 62-153853, and JP-A No. 63-146029, may also be used. Furthermore, chemical compounds that generate an acid upon irradiation as disclosed in, for example, U.S. Patent No. 3,779,778 and EP Patent No. 126,712 may also be employed.

[0070]

Additionally, known compounds of onium salts including diazonium salts, phosphonium salts, iodonium salts, sulfonium salts, and selenonium salts, organic halides, o-nitrobenzyl sulfonate derivatives, N-iminosulfonate derivatives, N-imidosulfonate derivatives, diazo sulfone compounds, diazo disulfone compounds, disulfone compounds, and the like can be used.

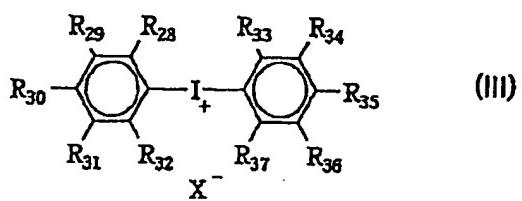
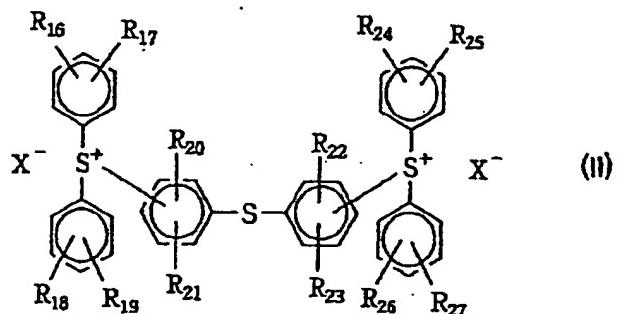
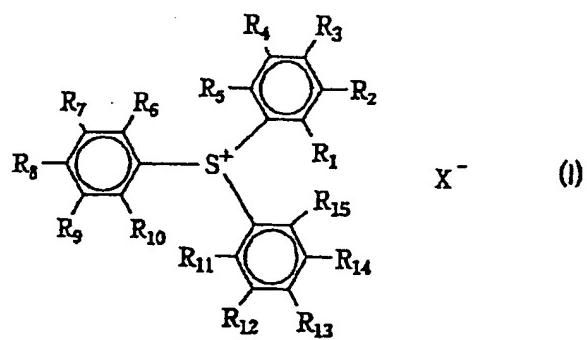
[0071]

Preferred compounds are sulfonates of sulfonium, iodonium, or N-hydroxyimide and disulfonyl diazo methanes. Especially preferred among these compounds are N-imidosulfonates as disclosed in JP-A No. 10-7653, JP-A No. 11-2901, and other publications, diazo disulfone compounds as disclosed in JP-A No. 04-210960, EP Patent No. 417557, and others, and sulfonium salts and iodonium salts having the general formulae (I) – (III) as shown below. The most preferred are the sulfonium salts and iodonium salts having the general

formulae (I) – (III) as shown below.

[0072]

[Formula 17]



[0073]

In the general formulae (I) - (III), R₁ - R₃₇ independently represent hydrogen, alkyl, alkoxy, hydroxy, halogen atom, or a group represented by -S-R₃₈. Alkyl groups of R₁ - R₃₇ may be straight chain, branched, or cyclic. Straight chain or branched alkyl groups include, for example, alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms such as methyl, ethyl, propyl, n-butyl, sec-butyl, t-butyl, and the like. Cyclic alkyl groups include, for example, cyclic alkyl groups having 3 to 8 carbon atoms such as cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and the like.

[0074]

Alkoxy groups of R₁ - R₃₇ may be straight chain, branched, or cyclic. Straight chain or branched alkoxy groups include, for example, alkoxy groups having 1 to 8 carbon atoms such as methoxy, ethoxy, hydroxyethoxy, propoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, t-butoxy, octyloxy, and the like. Cyclic alkoxy groups include, for example, cyclopentyloxy and cyclohexyloxy.

[0075]

Halogen atoms of R₁ to R₃₇ may be fluorine, chlorine, bromine, or iodine. R₃₈ in -S- R₃₈ of R₁ to R₃₇ is an alkyl or an aryl. Alkyl groups represented by R₃₈ include, for example, any of the alkyl groups described above as alkyl groups represented by R₁ to R₃₇. Aryl groups represented by R₃₈ include, for example, aryl groups having 6 to 14 carbon atoms such as phenyl, tolyl, methoxyphenyl,

naphthyl, and the like.

[0076]

Alkyl and alkoxy groups of R₁ to R₃₇ and alkyl and aryl groups of R₃₈ may be unsubstituted or substituted with one or more substituent groups so that they contain a larger number of carbon atoms. Such substituent groups are, preferably, alkoxy having 1 to 4 carbon atoms, aryl having 6 to 10 carbon atoms, and alkenyl having 2 to 6 carbon atoms. Other possible substituents include cyano, hydroxyl, carboxy, alkoxycarbonyl, nitro, and the like. Halogen atoms, such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine, can also be a substituent.

[0077]

Two or more of the groups represented by R₁ to R₁₅ in the general formula (I) may be joined to form a ring. The ring may be formed by a first group represented by R₁ to R₁₅ attaching directly to a second group represented by R₁ to R₁₅. Alternatively, the first group may attach indirectly to the second group via one or more elements selected from the group consisting of carbon, oxygen, sulfur, and nitrogen to form the ring. Rings that can be formed by two or more groups of R₁ to R₁₅ attaching together have the same ring structures of those in furan, dihydrofuran, pyran, trihydropyran, thiophene, pyrrole, and the like. The same can be said for groups R₁₆ to R₂₇ of the general formula (II). Two or more of the groups may directly or indirectly

join to form a ring. The same can also be said for groups R₂₈ to R₃₇ of the general formula (III).

[0078]

The general formulae (I) to (III) have X⁻. The X⁻ of the general formulae (I) to (III) is an acid anion. An acid from which the anion is formed is selected from the group consisting of benzene sulfonic acid, naphthalene sulfonic acid, and anthracene sulfonic acid. The acids have at least one fluorine atom substituent. The acids contain at least one organic substituent substituting the fluorine atom or other available position wherein the organic group is selected from the group consisting of alkyl, alkoxy, acyl, acyloxy, sulfonyl, sulfonyloxy, sulfonylamino, aryl, aralkyl, and alkoxycarbonyl, each of the organic group additionally having at least one fluorine atom substituent. Furthermore, benzene sulfonic acid, naphthalene sulfonic acid, and anthracene sulfonic acid as described above may have substituents other than fluorine such as halogen atoms, hydroxyl, and nitro.

[0079]

The alkyl groups that attach to the acids such as benzene sulfonic acid from which the X⁻ anion is formed contain, for example, 1 to 12 carbon atoms. The alkyl groups may be straight chain, branched, or cyclic having at least one and preferably 25 or less fluorine atom substituents. Specific examples include trifluoro methyl, pentafluoro ethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, heptafluoro propyl,

heptafluoro isopropyl, perfluoro butyl, perfluoro octyl, perfluoro dodecyl, and perfluoro cyclohexyl. Among these, perfluoro alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms and all substituted with fluorine are preferred.

[0080]

The alkoxy groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid have 1 to 12 carbon atoms. The alkoxy groups may be straight chain, branched, or cyclic having at least one and preferably 25 or less fluorine atom substituents. Specific examples include trifluoro methoxy, pentafluoro ethoxy, heptafluoro isopropyloxy, perfluoro butoxy, perfluoro octyloxy, perfluoro dodecyloxy, and perfluoro cyclohexyloxy. Among these, perfluoro alkoxy groups having 1 to 4 carbon atoms and all substituted with fluorine are preferred.

[0081]

The acyl groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 2 to 12 carbon atoms and is substituted with 1 to 23 fluorine atoms. Specific examples include trifluoro acetyl, fluoro acetyl, pentafluoro propionyl, and pentafluoro benzoyl.

[0082]

The acyloxy groups that singly or in combination with an alkyl

group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 2 to 12 carbon atoms and is substituted with 1 to 23 fluorine atoms. Specific examples include trifluoro acetoxy, fluoro acetoxy, pentafluoro propionyloxy, and pentafluoro benzyloxy. The sulfonyl groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 1 to 12 carbon atoms and is substituted with 1 to 25 fluorine atoms. Specific examples include trifluoro methane sulfonyl, pentafluoro ethane sulfonyl, perfluoro butane sulfonyl, perfluoro octane sulfonyl, pentafluoro benzene sulfonyl, and 4-trifluoro methylbenzene sulfonyl.

[0083]

The sulfonyloxy groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 1 to 12 carbon atoms and is substituted with 1 to 25 fluorine atoms. Specific examples include trifluoro methane sulfonyloxy, perfluoro butane sulfonyloxy, 4-trifluoro methylbenzene sulfonyloxy. The sulfonylamino groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 1 to 12 carbon atoms and is substituted with 1 to 25 fluorine atoms. Specific examples include trifluoro methane sulfonylamino, perfluoro butane sulfonylamino, perfluoro octane sulfonylamino, pentafluoro benzene sulfonylamino.

[0084]

The aryl groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 6 to 14 carbon atoms and is substituted with 1 to 9 fluorine atoms. Specific examples include perfluoro phenyl, 4-trifluoro methylphenyl, heptafluoro naphthyl, nonafluoro anthranyl, 4-fluoro phenyl, and 2,4-difluoro phenyl. The aralkyl groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 7 to 10 carbon atoms and is substituted with 1 to 15 fluorine atoms. Specific examples include pentafluoro phenyl methyl, pentafluoro phenyl ethyl, perfluoro benzyl, perfluoro phenethyl. The alkoxy carbonyl groups that singly or in combination with an alkyl group attach to the acids such as benzene sulfonic acid preferably have 2 to 13 carbon atoms and is substituted with 1 to 25 fluorine atoms. Specific examples include trifluoro methoxy carbonyl, pentafluoro ethoxy carbonyl, pentafluoro phenoxy carbonyl, perfluoro butoxy carbonyl, and perfluoro octyloxy carbonyl.

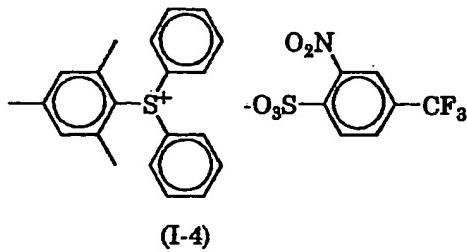
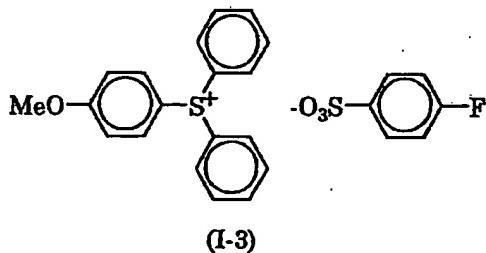
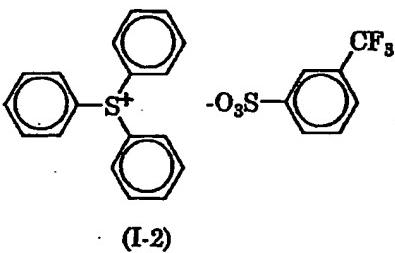
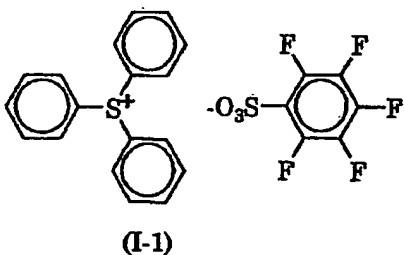
[0085]

The most preferred X⁻ anions among these anions are fluorine-substituted benzene sulfonic acid anions, among which pentafluoro benzene sulfonic acid anion is especially preferable. In addition, fluorine-substituted benzene sulfonic acid, fluorine-substituted naphthalene sulfonic acid, and fluorine-substituted anthracene sulfonic acid as described above may further be substituted with straight chain, branched, or cyclic alkoxy,

acyl, acyloxy, sulfonyl, sulfonyloxy, sulfonylamino, aryl, aralkyl, alkoxy carbonyl (each having the same number of carbon atoms as its corresponding group described above), halogen (excluding fluorine), hydroxy, or nitro. Specific examples shown below illustrate, but not limit, the compounds represented by the general formulae (I) to (III).

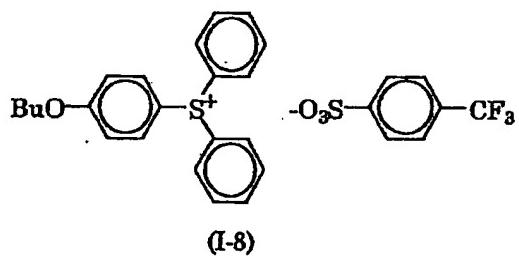
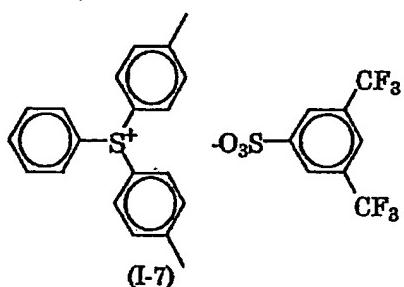
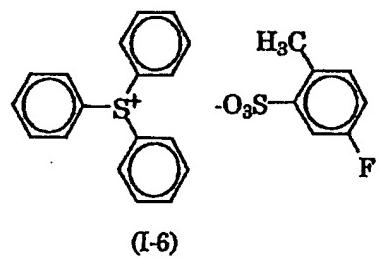
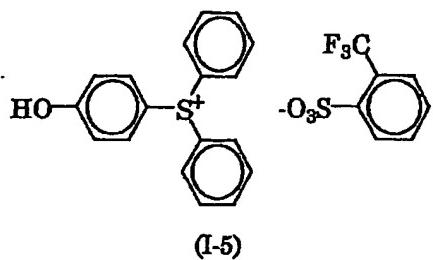
[0086]

[Formula 18]



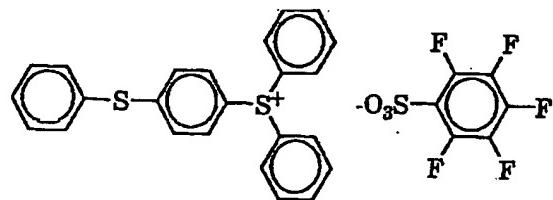
[0087]

[Formula 19]

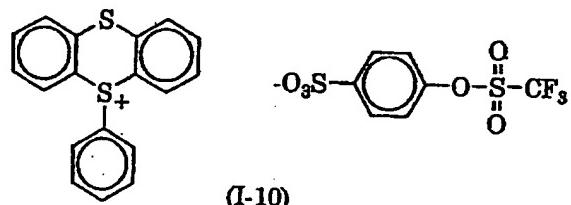


[0088]

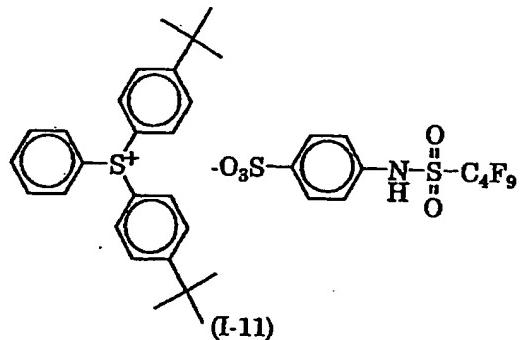
[Formula 20]



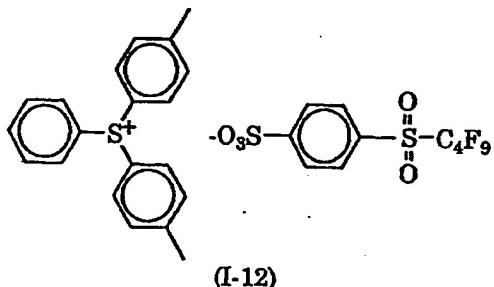
(I-9)



(I-10)



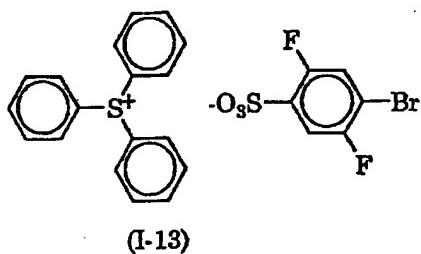
(I-11)



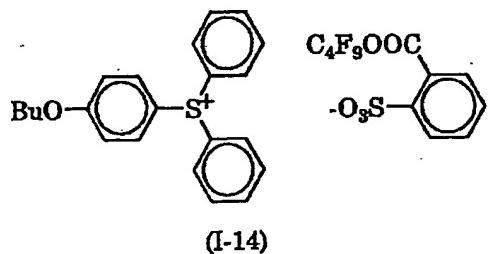
(I-12)

L0007]

[Formula 21]



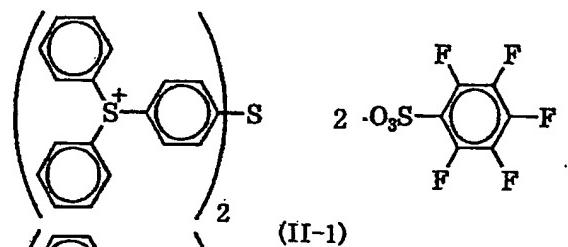
(I-13)



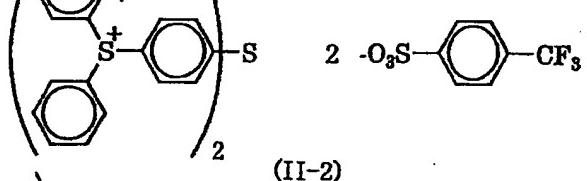
(I-14)

[0090]

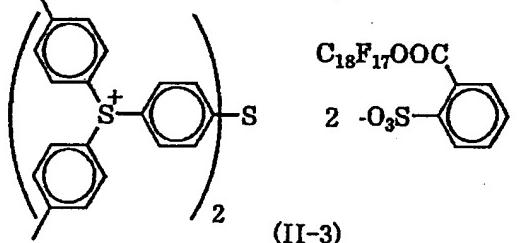
[Formula 22]



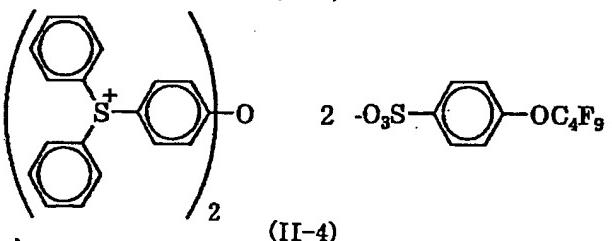
(II-1)



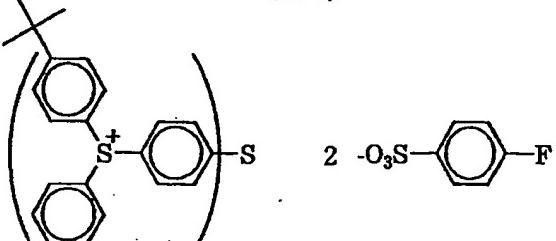
(II-2)



(II-3)

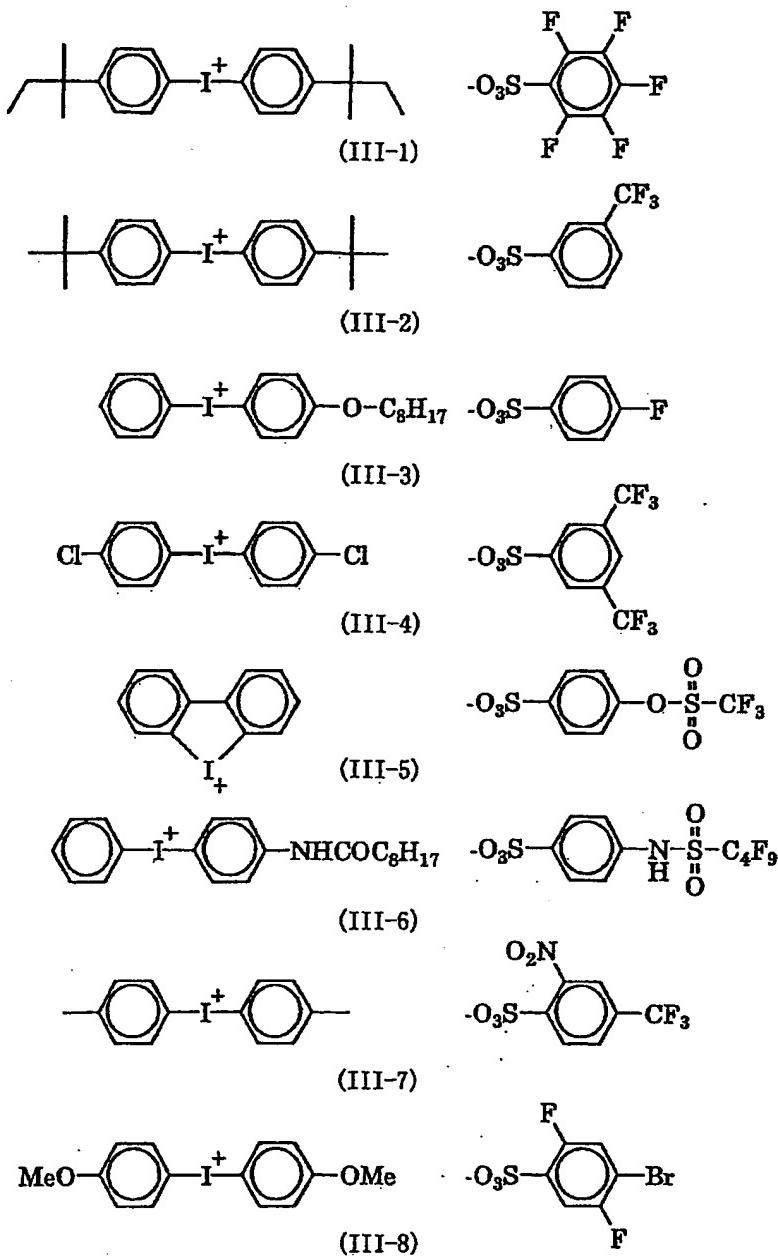


(II-4)



[0091]

[Formula 23]



[0092]

Compounds of the general formulae (I) and (II) can be synthesized by several methods. In one example, an aryl Grignard reagent such as aryl magnesium bromide is mixed with phenyl sulfoxide to form triaryl sulfonium halide. The product is then blended with a corresponding sulfonic acid to obtain the final product by ion exchange. In another example, phenylsulfoxide and a corresponding aromatic compound are combined with an acid catalyst such as methane sulfonic acid/phosphorus pentoxide or aluminum chloride to form the desired compound through condensation and ion exchange reactions. The compounds of the general formulae (I) and (II) can also be synthesized by condensation and ion exchange of diaryl iodonium salt and diaryl sulfide using a catalyst such as copper acetate as well as by other methods. In any of the above methods, phenyl sulfoxide may be unsubstituted or substituted with one or more benzene rings. Compounds of the general formula (III) can be synthesized from aromatic compounds using a periodate.

[0093]

The amount of component (A) of the present invention is 0.1 to 20 percent by weight of the whole solid component of the negative resist composition, preferably 0.5 to 10 percent by weight, more preferably 1 to 7 percent by weight.

[0094]

Other compounds, the ones that do not satisfy the general formulae (I) to (III), but generate at least one of an acid and a radical by exposure to radiation may be used for the present invention either singly or in combination with the compounds of the general formulae (I) to (III). When using such compounds that generate at least one of an acid and a radical by exposure to radiation with the compounds of the general formulae (I) to (III), the molar ratio of the compounds that generate at least one of an acid and a radical by exposure to radiation to the other is 100:0 to 20:80, preferably 90:10 to 40:60, more preferably 80:20 to 50:50.

[0095]

(3) Acid-induced cross-linking agent (C) of the present invention

For the present invention, a chemical compound that is induced by an acid to form cross-links (hereafter acid-induced cross-linking agent or cross-linking agent) is used in combination with an alkali-soluble resin and an acid and/or radical generator. Acid-induced agents of known kinds may be effectively employed. Preferred acid-induced cross-linking agents are a compound or a resin having two or more substituents selected from the group consisting of hydroxymethyl, alkoxyethyl, acyloxymethyl, and alkoxyethoxy (alkoxyethyl ether group), or an epoxy compound.

[0096]

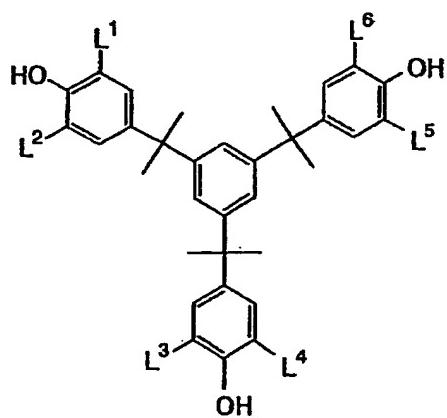
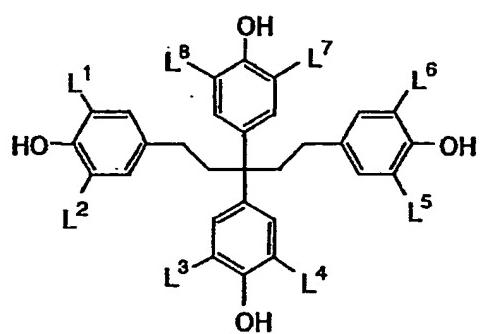
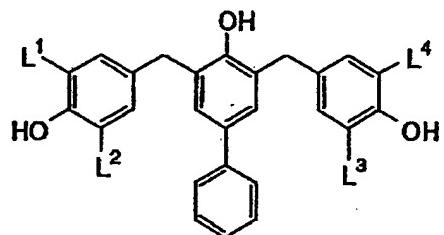
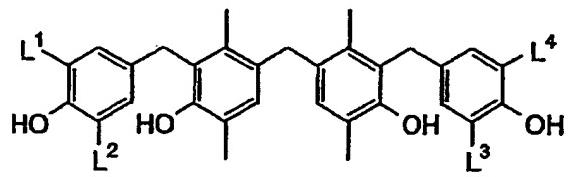
Further preferred are alkoxyethylated or acyloxymethylated

melamine compounds or resins, alkoxymethylated or acyloxymethylated urea compounds or resins, hydroxymethylated or alkoxymethylated phenol compounds or resins, and alkoxymethyletherified phenol compounds or resins.

[0097]

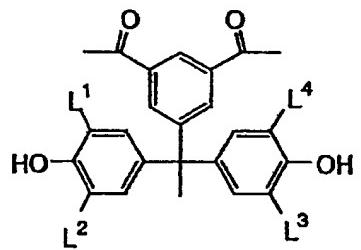
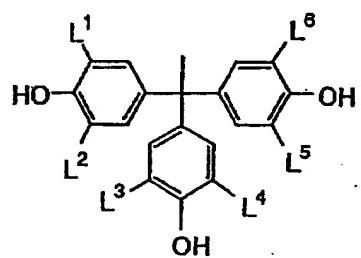
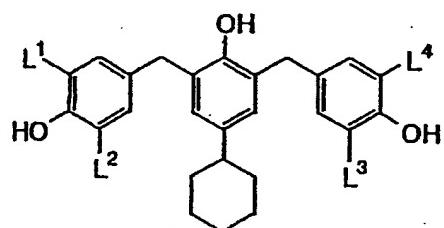
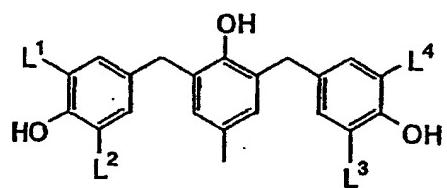
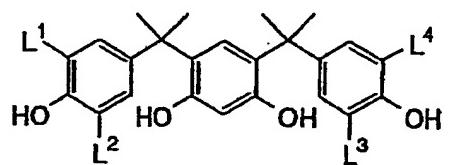
Specifically, phenol derivatives may be used as cross-linking agents. Preferred phenol derivatives have a molecular weight of 1,200 or less, 3 to 5 benzene rings within the molecule, and two or more groups of hydroxymethyl or alkoxymethyl wherein the substituent groups may be localized at one of the benzene rings or spread on more than one ring. Using such phenol derivatives, the effect of the present invention can be further prominent. Preferable alkoxymethyl groups attaching to the benzene rings have 6 or less carbon atoms, specifically methoxymethyl, ethoxymethyl, n-propoxymethyl, i-propoxymethyl, n-butoxymethyl, i-butoxymethyl, sec-butoxymethyl, and t-butoxymethyl. In addition, alkoxy groups substituted with an alkoxy group such as 2-methoxyethoxy and 2-methoxy-1-propyl are also preferred. Examples below are some of these phenol derivatives that are particularly preferred.

[Formula 24]

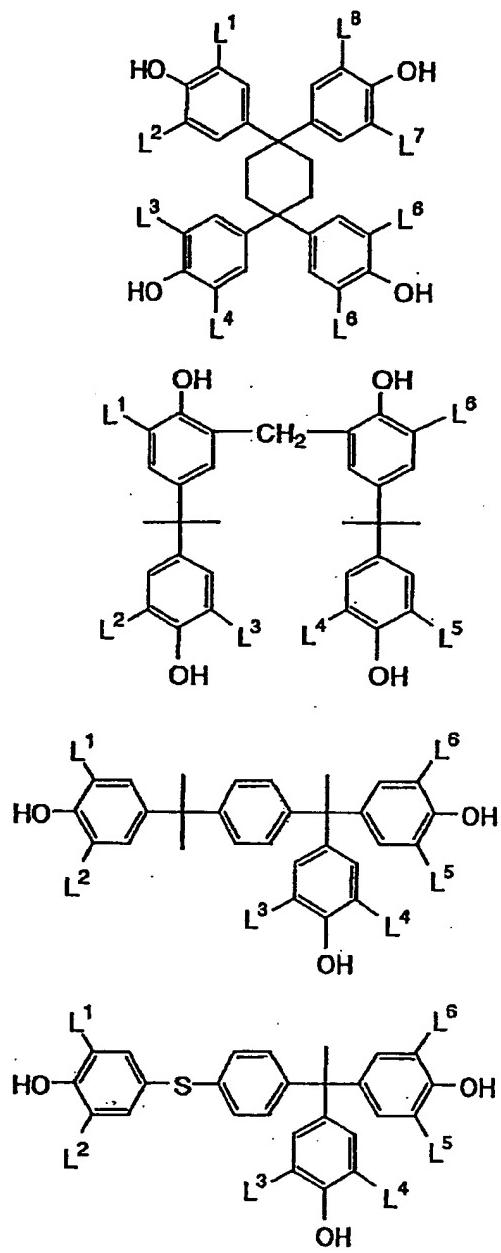


[0099]

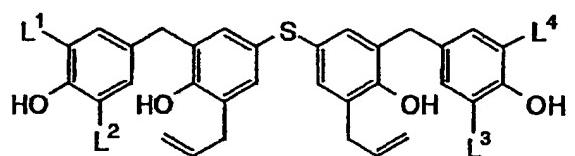
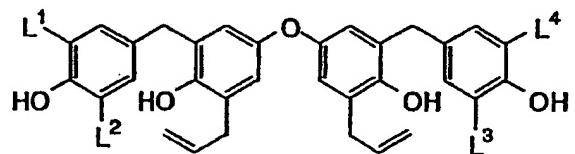
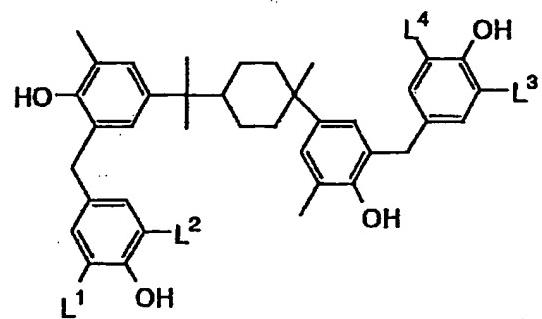
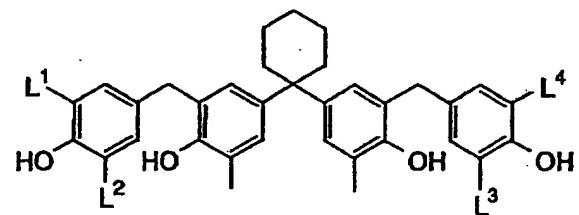
[Formula 25]



[Formula 26]

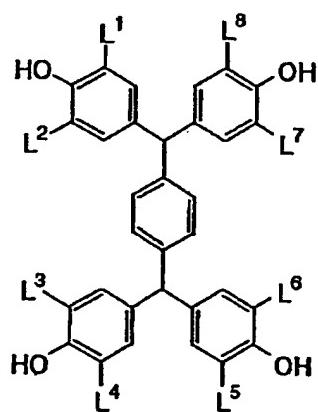
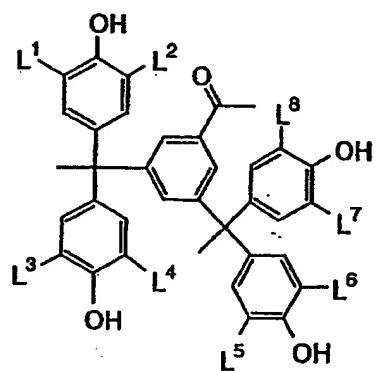
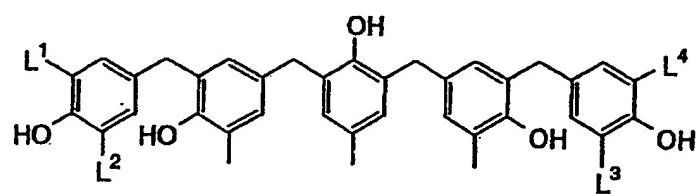


[Formula 27]



[0102]

[Formula 28]



[0103]

(In the above formulae, L¹ to L⁸ may be the same or different, representing hydroxymethyl, methoxymethyl, or ethoxymethyl.)

Phenol derivatives containing hydroxymethyl groups can be prepared by reacting a corresponding phenol compound that does not contain any hydroxymethyl group (compounds illustrated above wherein L¹ - L⁸ are all hydrogen atoms) with formaldehyde and a base catalyst. During the reaction, it is preferred to keep the reaction temperature at 60°C or below in order to avoid formation of resin or gel. Specifically, the phenol derivatives can be synthesized using the methods disclosed in JP-A No. 06-282067, JP-A No. 07-64285, and other publications.

[0104]

Phenol derivatives containing alkoxyethyl groups can be prepared by reacting corresponding phenol derivatives having hydroxymethyl groups with an alcohol under the presence of an acid catalyst. During the reaction, it is preferred to keep the reaction temperature at 100°C or lower in order to avoid formation of resin or gel. Specifically, the phenol derivatives can be synthesized using the methods disclosed in EP Patent No. 632003A1 and other publications.

The phenol derivatives having hydroxymethyl or alkoxyethyl groups prepared by methods described above are preferable with respect to their stability during preservation, and phenol derivatives having alkoxyethyl are particularly preferred. These phenol derivatives that have two or more groups of hydroxymethyl or

alkoxymethyl wherein the substituent groups may be localized at one of the benzene rings or spread on more than one ring may be used singly or as a mixture of two or more of the same.

[0105]

Other than the phenol derivatives described above, the following compounds (i) and (ii) may be used as cross-linking agents:

- (i) Compounds having N-hydroxymethyl, N-alkoxymethyl, or N-acyloxymethyl, and
- (ii) Epoxy compounds.

[0106]

The amount of a cross-linking agent added to a resist composition is 3 to 65 percent by weight of the whole solid component of the resist composition, preferably 5 to 50 percent by weight. If the amount is less than 3 percent by weight, resist thickness remaining (the relative thickness of resist film after exposure compared to pre-exposure thickness) will decrease, and if it is over 65 percent by weight, the resolution of the resist will decline. Therefore, with respect to additional concern of instability of the resist solution, excessive or insufficient amount of the cross-linking agent is not preferred.

[0107]

In addition to the phenol derivatives described above, other

cross-linking agents such as (i) and (ii) as described previously may be used together for the present invention. The molar ratio at which other additional cross-linking agent to the phenol derivatives is 100:0 to 20:80, preferably 90:10 to 40:60, more preferably 80:20 to 50:50.

[0108]

These cross-linking agents are described in detail in the following sections.

(i) The compounds having N-hydroxymethyl, N-alkoxymethyl, or N-acyloxymethyl include monomer and oligomers of melamine-formaldehyde condensate and urea-formaldehyde condensate as disclosed in European Patent Application Laid-Open (EP-A) No. 0,133,216, German Patent (DE) No. 3,634,671, and DE No. 3,711,264, and alkoxy-substituted compounds and benzoguanamine-formaldehyde condensate as disclosed in EP-A No. 0,212,482. Further preferred are, for example, melamine-formaldehyde derivatives having two or more free N-hydroxymethyl, N-alkoxymethyl, or N-acyloxymethyl, and particularly preferred are N-alkoxymethyl derivatives.

[0109]

(ii) Epoxy compounds include monomer, dimer, oligomer, and polymer compounds having one or more epoxy group, for example, reaction products of bisphenol A and epichlorohydrin and reaction products of low-molecular weight resin of phenol-formaldehyde and

epichlorohydrin. Epoxy resins described and used in U.S. Patent No. 4,026,705 and U.K. Patent No. 1,539,192 publications are also included.

[0110]

(4) Fluorosurfactants and/or silicone surfactants (D) of the present invention

A negative photoresist composition of the present invention comprises at least one of a fluorosurfactant and a silicone surfactant. A negative photoresist composition of the present invention may comprise a fluorosurfactant, a silicone surfactant, a surfactant having both fluorine and silicon atoms, or two or more of such surfactants. The addition of these fluorosurfactants and/or silicone surfactants has positive effects on inhibiting development defects and improving coatability.

[0111]

Such surfactants include, for example, the ones disclosed in JP-A No. 62-36663, JP-A No. 61-226746, JP-A No. 61-226745, JP-A No. 62-170950, JP-A No. 63-34540, JP-A No. 07-230165, JP-A No. 08-62834, JP-A No. 09-54432, JP-A No. 09-5988, U.S. Patent No. 5405720, U.S. Patent No. 5360692, U.S. Patent No. 5529881, U.S. Patent No. 5296330, U.S. Patent No. 5436098, U.S. Patent No. 5576143, U.S. Patent No. 5296143, U.S. Patent No. 5294511, and U.S. Patent No. 5824451. Commercially available surfactants may also be used, for example, fluorosurfactants and silicon surfactants such as EFTOP EF301 and

EF303 by Shin Akita Kasei KK, Fluorad FC430 and FC 431 by Sumitomo 3M Limited, Megafac F171, F173, F176, F189, and R08 by Dainippon Ink and Chemicals Incorporated, and Surflon S-382, SC 101, SC102, SC103, SC104, SC105, and SC106 by Asahi Glass Co., Ltd. In addition, polysiloxane polymer KP-341 by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. can also be used as a silicone surfactant.

[0112]

The total amount of surfactants to the whole solid component of a composition of the present invention is typically 0.001 to 2 percent by weight, preferably 0.01 to 1 percent by weight. The surfactants may be added singly or as a combination of several surfactants.

(5) Compounds having at least one unsaturated bond that can be polymerized by at least one of an acid and a radical (E) of the present invention

Any known monomer having at least one polymerizable group may be employed as the compound having at least one unsaturated bonds that can be polymerized by at least one of an acid and a radical generated by a compound (A) of the present invention without certain limitation. Such monomers specifically include, for example, monofunctional acrylates (such as 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, and 2-hydroxypropyl acrylate), their derivatives, and corresponding methacrylates, itaconates, crotonates, maleates, and their derivatives.

[0113]

Also included are difunctional acrylates (such as polyethylene glycol diacrylate, pentaerythritol diacrylate, bisphenol A diacrylate, and diacrylates of epsilon-caprolactone adduct of hydroxypivalic neopentyl glycol), their derivatives, and corresponding methacrylates, itaconates, crotonates, maleates, and their derivatives.

[0114]

Additionally included are polyfunctional acrylates (such as trimethylol propane tri(meth)acrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, and pyrogallol triacrylate), their derivatives, and corresponding methacrylates, itaconates, crotonates, maleates, and their derivatives. Furthermore, so-called prepolymers, which is prepared by introducing acrylic acid or methacrylic acid to an oligomer of suitable molecular weight to add photopolymerization capability, may also be used.

[0115]

Still more compounds as disclosed in JP-A No. 58-212994, JP-A No. 61-6649, JP-A No. 62-46688, JP-A No. 62-48589, JP-A No. 62-173295, JP-A No. 62-187092, JP-A No. 63-67189, and JP-A No. 01-244891, and other compounds illustrated in pp. 286 - 294 of "11290 no Kagaku Shohin" The Chemical Daily Co., Ltd. (Japan) and pp. 11 - 65 of "UV/EB-koka Handbook (Genryo-hen)" Kobunshi Kankokai (Japan) may also be used suitably.

[0116]

Preferred compounds have two or more acryl or methacryl group, more preferably have molecular weight of 10,000 or less, still more preferably 5,000 or less. For the present invention, a polymerizable compound can be selected as required from monomers and prepolymers having one or more polymerizable groups, including those described above. Two or more polymerizable compounds may be used in combination provided that they present no miscibility or chemical affinity issues. The amount of compounds having one or more unsaturated groups is 2 to 50 percent by weight of the whole solid component of a resist composition, preferably 5 to 40 percent by weight, more preferably 10 to 30 percent by weight.

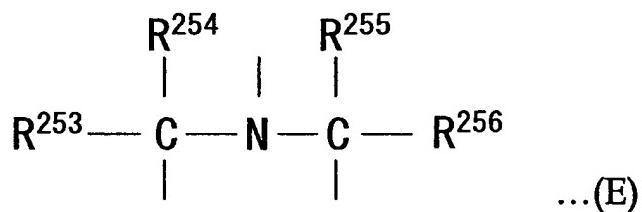
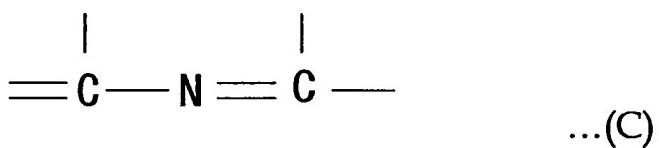
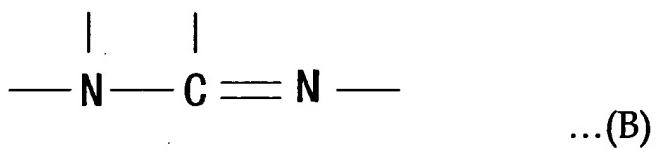
[0117]

(6) Organic bases (F) of the present invention

Preferred organic bases that can be used for the present invention are those that have higher basicity than phenol. Nitrogen-containing organic bases are especially preferred. Compounds containing structures of the following formulae (A) to (E) have preferred chemical environments.

[0118]

[Formula 29]



[0119]

In the above formulae, R²⁵⁰, R²⁵¹, and R²⁵² may be the same or different representing hydrogen, alkyl having 1 to 6 carbon atoms, aminoalkyl having 1 to 6 carbon atoms, hydroxyalkyl having 1 to 6 carbon atoms, or substituted or unsubstituted aryl having 6 to 20 carbon atoms wherein R²⁵¹ and R²⁵² may join to form a ring. In addition, R²⁵³, R²⁵⁴, R²⁵⁵, and R²⁵⁶ may be the same or different representing alkyl having 1 to 6 carbon atoms. More preferred compounds are nitrogen-containing organic bases having two or more nitrogen atom of different chemical environment within a single molecule, and particularly preferred are compounds having both nitrogen-containing ring and substituted or unsubstituted amino group and compounds having alkylamino group.

[0120]

Specifically preferred examples include substituted or unsubstituted guanidine, substituted or unsubstituted amino pyridine, substituted or unsubstituted aminoalkyl pyridine, substituted or unsubstituted amino pyrrolidine, substituted or unsubstituted indazole, imidazole, substituted or unsubstituted pyrazole, substituted or unsubstituted pyrazine, substituted or unsubstituted pyrimidine, substituted or unsubstituted purine, substituted or unsubstituted imidazoline, substituted or unsubstituted pyrazoline, substituted or unsubstituted piperazine, substituted or unsubstituted amino morpholine, and substituted or unsubstituted aminoalkyl morpholine.

Preferred substituents are amino, aminoalkyl, alkylamino, aminoaryl, arylamino, alkyl, alkoxy, acyl, acyloxy, aryl, aryloxy, nitro, hydroxy, and cyano.

[0121]

Particularly preferred compounds are guanidine, 1,1-dimethyl guanidine, 1,1,3,3-tetramethyl guanidine, imidazole, 2-methyl imidazole, 4-methyl imidazole, N-methyl imidazole, 2-phenyl imidazole, 4,5-diphenyl imidazole, 2,4,5-triphenyl imidazole, 2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine, 2-dimethyl amino pyridine, 4-dimethyl amino pyridine, 2-diethyl amino pyridine, 2-(aminomethyl) pyridine, 2-amino-3-methyl pyridine, 2-amino-4-methyl pyridine, 2-amino-5-methyl pyridine, 2-amino-6-methyl pyridine, 3-aminoethyl pyridine, and 4-aminoethyl pyridine.

[0122]

Other particularly preferred compounds include, but not limited to, 3-amino pyrrolidine, piperazine, N-(2-aminoethyl) piperazine, N-(2-aminoethyl) piperidine, 4-amino-2,2,6,6-tetramethyl piperidine, 4-piperidinopiperidine, 2-imino piperidine, 1-(2-aminoethyl) pyrrolidine, pyrazole, 3-amino-5-methyl pyrazole, 5-amino-3-methyl-1-p-tolyl pyrazole, pyrazine, 2-(aminomethyl)-5-methyl pyrazine, pyrimidine, 2,4-diamino pyrimidine, 4,6-dihydroxy pyrimidine, 2- pyrazoline, 3- pyrazoline,

N-amino morpholine, and N-(2-aminoethyl) morpholine. These nitrogen-containing organic bases are used singly or as a mixture of two or more of the same.

[0123]

The preferred molar ratio of an acid generator to an organic base used in a resin composition is 2.5 to 300. If the ratio is less than 2.5, sensitivity and resolution may decrease, and if the ratio is more than 300, resist patterns may thicken during the time between exposure and baking resulting in a lower resolution. The molar ratio of an acid generator to an organic base is preferably 5.0 to 200, more preferably 7.0 to 150.

[0124]

(7) Other components that may be used for the present invention

Negative resist compositions of the present invention may additionally include dyes, radical generators, solvents, surfactants other than fluorosurfactants and silicone surfactants described above, and other components as desired.

[0125] (7)-1 Dyes

Preferred dyes are oil dyes and base dyes, specifically, Oil Yellow #101, Oil Yellow #103, Oil Pink #312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue #603, Oil Black BY, Oil Black BS, and Oil Black T-505 by Orient Chemical Industries Ltd., Crystal Violet (CI 42555), Methyl

Violet (CI 42535), Rhodamine B (CI 45170B), Malachite Green (CI 42000), Methylene Blue (CI 52015), and the like.

[0126] (7)-2 Radical Generators

Negative resist compositions of the present invention can additionally incorporate radical generators as desired in order to enhance the reaction of a polymerizable compound (F). In general, known radical polymerization initiators that are employed in radical polymerization of macromolecule synthesis reaction may be used without any particular limitation for such radical generators. Examples include azobis nitrile compounds such as 2,2'-azobis isobutyronitrile and 2,2'-azobis propionitrile, and organic peroxides such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, acetyl peroxide, t-butyl perbenzoate, alpha-cumyl hydroperoxide, di-t-butyl peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, t-butyl peroxy isopropyl carbonate, peracids, alkylperoxy carbamates, and nitrosoarylacyl amines.

[0127]

Further examples include inorganic peroxides such as potassium persulfate, ammonium persulfate, and potassium perchlorate, azo and diazo compounds such as diazo amino benzene, p-nitro benzene diazonium, azobis-substituted alkanes, diazothio ethers, and arylazo sulfones, nitroso phenyl urea, tetraalkyl thiuram disulfides such as tetramethyl thiuram disulfide, diaryl disulfides such as dibenzoyl disulfide, dialkyl xanthogen disulfide, aryl sulfinic acids,

arylalkyl sulfones, and 1-alkane sulfinic acids.

[0128]

The activation energy of a radical generator to generate a radical is preferably 30 Kcal/mole or more, such as azobis nitrile compounds and organic peroxides. Among such compounds, ones that are highly stable at room temperature, decompose quickly when heated, and are colorless when decomposed are preferred, such as benzoyl peroxide and 2,2'-azobis isobutyronitrile. These radical generators may be used singly or as a mixture of two or more of the same. The amount of radical generators is 0.5 to 30 percent by weight of the total solid component that undergo radical polymerization, preferably 2 to 10 percent by weight.

[0129] (7)-3 Solvents

A composition of the present invention is dissolved in a solvent that dissolves each component described above, and then applied over a substrate. Preferred solvents include ethylene dichloride, cyclohexanone, cyclopentanone, 2-heptanone, gamma-butyrolactone, methylethyl ketone, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxyethyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, toluene, ethyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, methoxy methyl propionate, ethoxy ethyl propionate, methyl pyruvate,

ethyl pyruvate, propyl pyruvate, N,N-dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, and tetrahydro furan. These solvents may be used singly or as a mixture of two or more of the same.

[0130] (7)-4 Surfactants

Surfactants may be added to the solvents described above. Examples include polyoxyethylene alkyl ethers such as polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene cetyl ether, and polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene alkylaryl ethers such as polyoxyethylene octylphenol ether and polyoxyethylene nonylphenol ether, polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymers, sorbitan fatty acid esters such as sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate.

[0131]

Other examples include polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters such as polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene sorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate. All of these are nonionic surfactants. Acrylate and methacrylate (co)polymers, PolyFlow No. 75 and No. 95 by Kyoeisha Chemical Co., Ltd., are also examples of surfactants. The amount of

these surfactants to a 100 parts by weight of solid component of a composition of the present invention is typically 2 parts or less by weight, preferably 1 part or less by weight. These surfactants may be added singly or as a combination of several surfactants.

[0132]

In a process such as fabrication of precision integrated circuit devices, a method for forming patterns over a resist film comprises the following steps. A negative photoresist composition of the present invention is applied over a substrate (examples: silicon/silicon dioxide coating and transparent substrates such as glass and ITO) and then exposed using an electron beam (at acceleration voltage of 75 keV or higher) or x-ray imaging device. The resist is then baked, developed, rinsed, and dried to obtain a resist pattern.

[0133]

Aqueous solutions of various alkalis may be used as a developer solution for a negative photoresist composition of the present invention. Such alkalis include inorganic alkalis such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, and aqueous ammonia, primary amines such as ethylamine and n-propylamine, secondary amines such as diethylamine and di-n-butylamine, tertiary amines such as triethylamine and methyldiethyl amine, aminoalcohols such as dimethylethanol amine and triethanol amine, quaternary ammonium

salts such as tetramethyl ammonium hydroxide, tetraethyl ammonium hydroxide, and choline, and cyclic amines such as pyrrole and piperidine. Additionally, a certain amount of alcohols such as isopropyl alcohol and surfactants such as nonionic surfactants may be added to the alkaline aqueous solutions. Preferred developer solutions use quaternary ammonium salts, more preferably tetramethyl ammonium hydroxide or choline.

[0134]

[Examples]

Following examples describe the present invention in further detail. However, these examples do not limit any aspect of the present invention.

[0135]

1. Synthesis of photoresist components

(1) Alkali-soluble resins having polymerizable unsaturated groups

Synthesis Example 1 (Synthesis of resin (2))

To a solution of poly (4-hydroxystyrene) (12.1 g, 0.10 mol, obtained from Nippon Soda Co., Ltd. under product name VP-15000) in THF (100 ml) was added methacrylic anhydride (3.7 g, 0.024 mol). Pyridine (2.4 g, 0.030 mol) was then added, and the solution was heated and stirred for 5 hours under reflux. The solution was then cooled at room temperature and added to deionized water (1 L) under intensive stirring to allow white resin precipitate to form. The resin

precipitate was washed with deionized water and dried at reduced pressure to provide 13.1 g of the resin (2) of the present invention. The ratio of unsaturated bonds in the resin was measured using NMR. The amount of methacryl groups substituting hydroxy groups of the polyhydroxy styrene was 18 mole percent. A GPC measurement of the weight-average molecular weight of the resin was 16,700 (distribution was 1.2, polystyrene standard).

[0136]

Synthesis Example 2 (Synthesis of resin (4))

To a solution of poly (4-hydroxystyrene) (12.1 g, 0.10 mol, obtained from Nippon Soda Co., Ltd. under product name VP-8000) in N,N-dimethyl acetamide (100 ml) was added 2-isocyanatoethyl methacrylate (3.1 g, 0.020 mol). The solution was heated and stirred for 7 hours at 90°C. Then the solution was cooled at room temperature and added to deionized water (1 L) under intensive stirring to allow white resin precipitate to form. The resin precipitate was washed with deionized water and dried at reduced pressure to provide 14.4 g of the resin (4) of the present invention. The ratio of unsaturated bonds in the resin was measured using NMR. The amount of methacryl groups substituting hydroxy groups of the polyhydroxy styrene was 16 mole percent. A GPC measurement of the weight-average molecular weight of the resin was 9,100 (distribution 1.2, polystyrene standard).

[0137]

Synthesis Example 3 (Synthesis of resin (7))

To a solution of poly (4-hydroxystyrene) (12.1 g, 0.10 mol, obtained from Nippon Soda Co., Ltd. under product name VP-8000) in THF (100 ml) was added 4-styrenesulfonyl chloride (4.7 g, 0.023 mol). The solution was ice-cooled, and a THF solution (20 ml) of N,N-dimethylamino pyridine (0.37 g, 0.003 mol) and triethyl amine (2.1 g, 0.020 mol) was added dropwise while stirring. The mixture was stirred for 5 hours at room temperature and then filtrated. The filtrate was added to deionized water (1 L) under intensive stirring to allow white resin precipitate to form. The resin precipitate was washed with deionized water and dried at reduced pressure to provide 15.0 g of the resin (7) of the present invention. The ratio of unsaturated bonds in the resin was measured using NMR. The amount of styryl groups substituting hydroxy groups of the polyhydroxy styrene was 18 mole percent. A GPC measurement of the weight-average molecular weight of the resin was 9,200 (distribution 1.2, polystyrene standard).

[0138]

Synthesis Example 4 (Synthesis of resin (8))

To a solution of poly (4-hydroxystyrene) (12.1 g, 0.10 mol, obtained from Nippon Soda Co., Ltd. under product name VP-8000) in N,N-dimethyl acetamide (100 ml) was added chloromethyl styrene (3.4 g, 0.022 mol). A N,N-dimethyl acetamide solution (20 ml) of

triethyl amine (2.3 g, 0.022 mol) was added dropwise to the solution while stirring at room temperature. The solution was heated and stirred for 5 hours at 60°C. Then the solution was cooled at room temperature and added to deionized water (1 L) under intensive stirring to allow white resin precipitate to form. The resin precipitate was washed with deionized water and dried at reduced pressure to provide 13.9 g of the resin (8) of the present invention. The ratio of unsaturated bonds in the resin was measured using NMR. The amount of styryl groups substituting hydroxy groups of the polyhydroxy styrene was 17 mole percent. A GPC measurement of the weight-average molecular weight of the resin was 9,300 (distribution 1.2, polystyrene standard). Other compounds of resin (B) of the present invention were prepared using the same experimental procedure as described above.

[0139]

(2) Acid generators

1) Synthesis of pentafluoro benzene sulfonic acid tetramethyl ammonium salt

Pentafluoro benzene sulfonyl chloride (25 g) was dissolved in ice-cooled methanol (100 ml). Then a 25% aqueous solution of tetramethyl ammonium hydroxide (100 g) was slowly added to the solution. The mixture was stirred for 3 hours at room temperature to obtain a solution of pentafluoro benzene sulfonic acid tetramethyl ammonium salt. The solution was used for ion exchange of

sulfonium salts and iodonium salts.

[0140]

2) Synthesis of triphenyl sulfonium pentafluoro benzene sulfonate

To a solution of diphenyl sulfoxide (50 g) in benzene (800 ml) was added aluminum chloride (200 g). The solution was refluxed for 24 hours. The resulting solution was slowly poured onto ice (2 L), added with concentrated hydrochloric acid (400 ml), and heated for 10 minutes at 70°C. The aqueous solution was washed with ethyl acetate (500 ml) and filtrated, after which an aqueous solution (400 ml) of ammonium iodide (200 g) was added. Precipitated powder was filtered, washed with water and then with ethyl acetate, and dried to provide 70g of triphenyl sulfonium iodide. Triphenylsulfonium iodide (30.5 g) was dissolved in methanol (1000 ml). The solution was added with silver oxide (19.1 g) and stirred for 4 hours at room temperature. Then the solution was filtrated and an excessive amount of solution of pentafluoro benzene sulfonic acid tetramethyl ammonium salt was added. The resulting mixture was concentrated and dissolved in dichloromethane (500 ml). The solution was then washed with 5% aqueous solution of tetramethyl ammonium hydroxide, and with water. An organic phase was dried using anhydrous sodium sulfate, and then concentrated to obtain triphenyl sulfonium pentafluoro benzene sulfonate (I-1).

[0141]

3) Synthesis of di(4-t-amylphenyl) iodonium pentafluoro benzene sulfonate

A solution of t-amylbenzene (60 g), potassium iodate (39.5 g), and acetic anhydride (81 g) in dichloro methane (170 ml) was prepared by mixing. The mixture was ice-cooled, and concentrated sulfuric acid (66.8 g) was slowly added dropwise to the solution. The ice-cooled solution was stirred for 2 hours, after which it was stirred at room temperature for another 10 hours. Water (500 ml) was added to the solution while being cooled on ice and extracted using dichloro methane. An organic phase was washed with sodium hydrogen carbonate and with water, and then concentrated to obtain di(4-t-amylphenyl) iodonium sulfate. The sulfate was added to an excessive amount of solution of pentafluoro benzene sulfonic acid tetramethyl ammonium salt. Water (500 ml) was added to the solution and extracted using dichloro methane. An organic phase was washed with 5% tetramethyl ammonium hydroxide soution and with water, and then concentrated to obtain di(4-t-amylphenyl) iodonium pentafluoro benzene sulfonate (III-1). Other compounds can be prepared using the same experimental procedure as described above.

[0142]

(3) Cross-linking agents

Synthesis of cross-linking agent [HM-1]

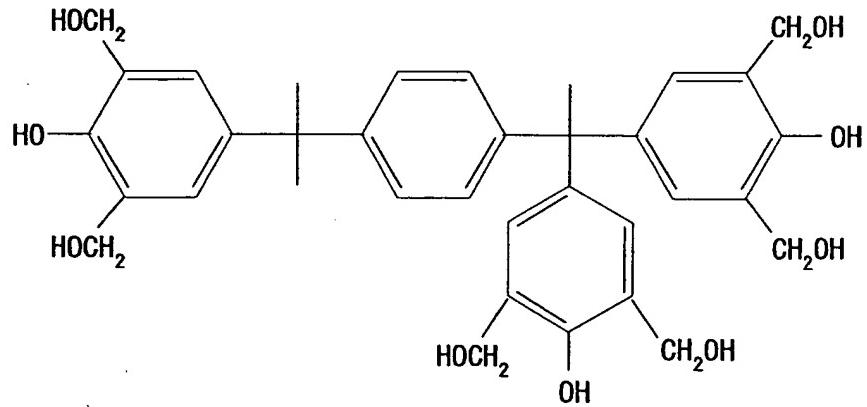
To a 10% aqueous solution of potassium hydroxide,

1-[alpha-methyl- alpha-(4-hydroxyphenyl) ethyl]-4-[alpha, alpha-bis(4-hydroxyphenyl) ethyl] benzene (20 g, obtained from Honshu Chemical Industry Co., Ltd. under product name Trisp-PA) was added, stirred, and dissolved. Then, while stirring the solution, an aqueous solution of 37% formaldehyde (formalin, 60 ml) was added very slowly over a period of 1 hour at room temperature. The solution was further stirred for 6 hours and poured into dilute sulfuric acid solution. Precipitate was filtered off, washed thoroughly with water, and recrystallized using methanol (30 ml) to obtain 20 g of white powder of a phenol derivative having hydroxymethyl groups (HM-1) satisfying the formula illustrated below. The purity of the product was 92 percent (by liquid chromatography).

[0143]

[Formula 30]

[HM-1]



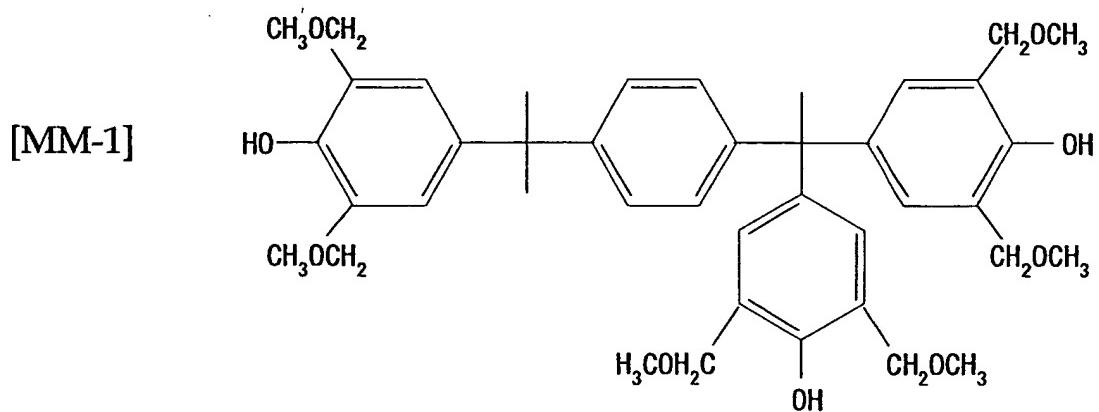
[0144]

Synthesis of cross-linking agent [MM-1]

The phenol derivative having hydroxymethyl groups obtained in the example described above (20 g, HM-1) was added to methanol (1L). The mixture was stirred and heated to dissolve the phenol derivative. Then, concentrated sulfuric acid (1 ml) was added to the solution and heated for 12 hours under reflux. After the reaction, the resulting solution was cooled and added with potassium carbonate (2 g). The mixture was adequately concentrated after which ethyl acetate (300 ml) was added. The solution was washed with water, concentrated, and exsiccated to obtain 22 g of white solid of a phenol derivative having methoxymethyl groups (MM-1) satisfying the formula illustrated below. The purity of the product was 90 percent (by liquid chromatography).

[0145]

[Formula 31]



[0146]

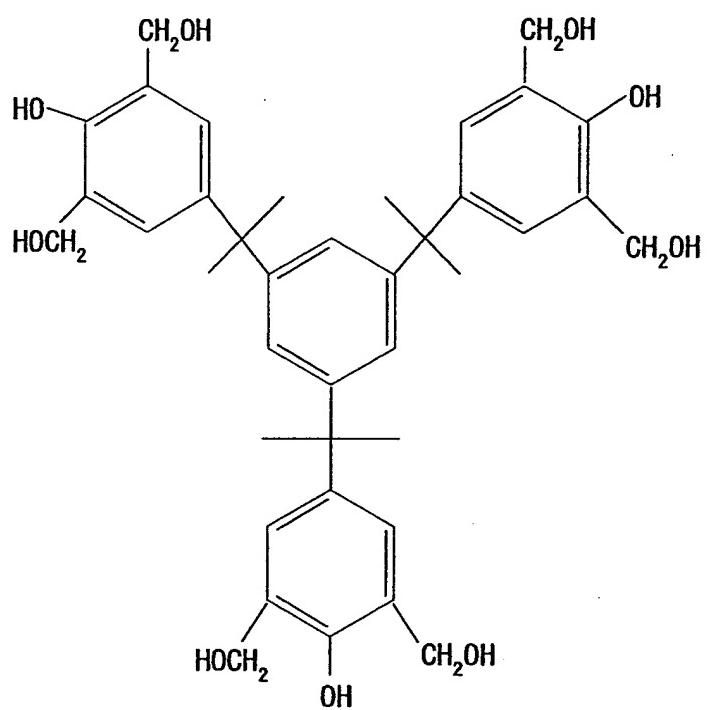
Several phenol derivatives of the following formulae were

additionally synthesized using the same procedure.

[0147]

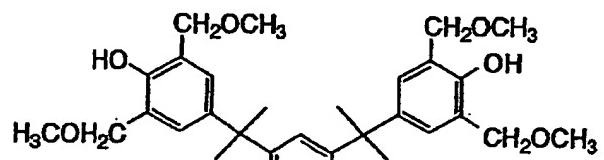
[Formula 32]

[HM-2]

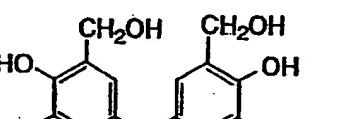


[0148]

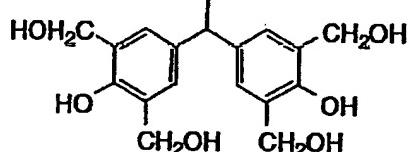
[Formula 33]



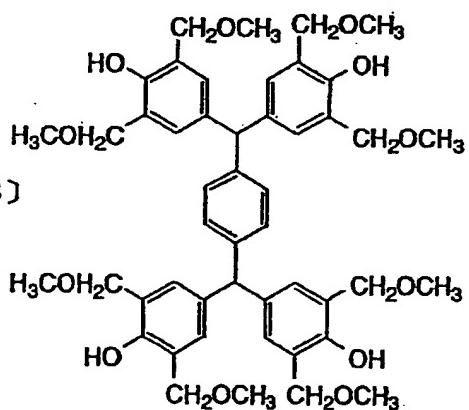
[MM-2]



[HM-3]

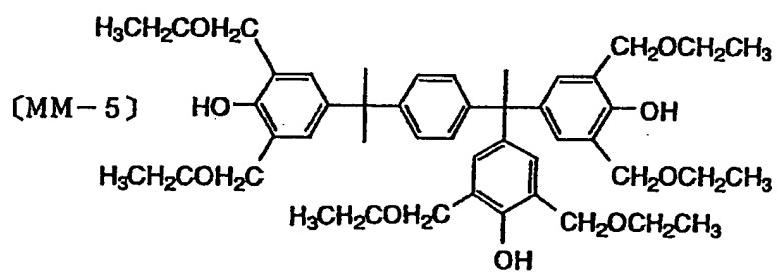
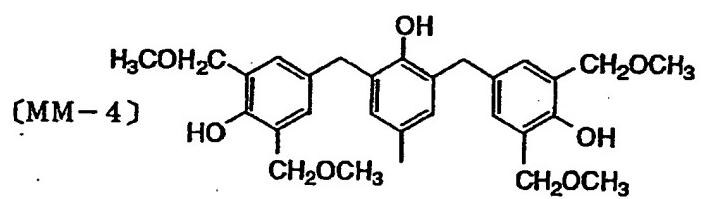
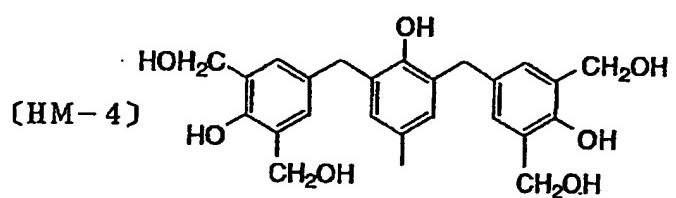


[MM-3]



[0149]

[Formula 34]



[0150]

2. Examples (examples and comparative examples)

(1) Coating of resist

Various solutions of photoresist compositions were prepared as shown in Table 1 using the compounds selected from synthesis examples described above and other compounds for comparison. Each sample solution was filtrated with a 0.1 μm filter, and coated over a silicon wafer using a spin coater. The resist was then dried using a hotplate with a vacuum chuck at 110°C for 90 seconds to obtain a resist film of 0.3 μm thickness.

[0151]

[Table 1]

	Resin	Acid generator	Cross-linking agent	Solvent	Polymerizable monomer	Surfactant
Example 1	(2) (1.05 g)	I-1 (0.07 g)	MM-1 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W1 (0.001 g)
Example 2	(4) (1.05 g)	I-8 (0.07 g)	MM-3 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W2 (0.001 g)
Example 3	(7) (1.05 g)	I-9 (0.07 g)	MM-4 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W3 (0.001 g)
Example 4	(8) (1.05 g)	II-1 (0.07 g)	MM-2 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W1 (0.001 g)
Example 5	(15) (1.05 g)	II-4 (0.07 g)	CL-1 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W2 (0.001 g)
Example 6	(20) (1.05 g)	III-1 (0.07 g)	MM-1 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W2 (0.001 g)
Example 7	(26) (1.05 g)	III-2 (0.07 g)	MM-2 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	RM-1 (0.12 g)	W2 (0.001 g)
Example 8	(28) (1.05 g)	I-1 (0.07 g)	MM-3 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	RM-2 (0.12 g)	W3 (0.001 g)
Example 9	(40) (1.05 g)	II-1 (0.07 g)	CL-2 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	RM-3 (0.12 g)	W1 (0.001 g)
Example 10	(47) (1.05 g)	III-2 (0.07 g)	MM-1 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W1 (0.001 g)
Example 11	(58) (1.05 g)	I-9 (0.07 g)	CL-1 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	RM-1 (0.12 g)	W2 (0.001 g)
Example 12	(59) (1.05 g)	PAG-1 (0.07 g)	MM-1 (0.18 g)	PGMEA (8.5 g)	RM-3 (0.12 g)	W3 (0.001 g)
Comparative Example 1	Polymer 1 (1.05 g)	PAG-1 (0.07 g)	CL-1 (0.28 g)	PGMEA (8.5 g)	none	none
Comparative Example 2	Polymer 2 (1.05 g)	I-1 (0.07 g)	MM-1 (0.30 g)	PGMEA (8.5 g)	none	W4 (0.001 g)
Note: PGMEA = propylene glycol monomethyl ether acetate						

[0152]

In Table 1, the elemental composition of the resin (40) was x:y:z = 82:13:5, and resin (47) was x:y:z = 78:15:7. For resins (58) and (59), the elemental composition prior to reaction was x:y:z = 65:20:15. For other resins, elemental compositions were x:y = 80:20 to 85:15. Weight-average molecular weights of all resins were in the range of from 8,000 to 16,000 (distributions were 1.2 to 2.4).

[0153]

<Resins>

Polymer 1: poly (4-hydroxystyrene)

(obtained from Nippon Soda Co., Ltd. under product name VP-8000)

Polymer 2: poly (3-hydroxystyrene)

(obtained from Maruzen Petrochemical Company Limited, Mw = 9700,
Mw/Mn = 2.2)

[0154]

[Formula 35]

<Photo-induced acid generator>

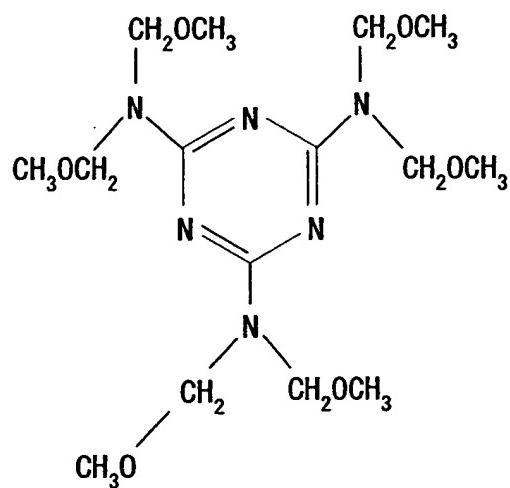
PAG-1: Ph₃S⁺ CF₃SO₃⁻

[0155]

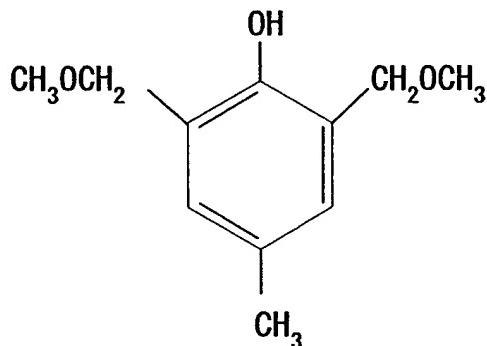
[Formula 36]

<Cross-linking agents>

CL-1:



CL-2:



[0156]

Polymerizable monomers are represented as follows:

RM-1: tetraethylene glycol diacrylate (obtained from Nippon Kayaku Co., Ltd.),

RM-2: trimethylol propane triacrylate (obtained from Nippon Kayaku Co., Ltd.), and

RM-3: dipentaerythritol hexaacrylate (obtained from Nippon Kayaku Co., Ltd.).

Surfactants are represented as follows:

W1: Megaface F176 (obtained from Dainippon Ink and Chemicals Incorporated, fluorosurfactant),

W2: Megaface R08 (obtained from Dainippon Ink and Chemicals Incorporated, fluorosurfactant and silicone surfactant),

W3: polysiloxane polymer KP-341 (obtained from Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), and

W4: polyoxyethylene nonylphenyl ether.

[0157]

(2) Formation of resist patterns

The resist films were exposed using an electron beam imaging device (acceleration voltage at 50 keV). After exposure, each resist was heated using the vacuum-chuck hotplate at 110°C for 60 seconds, then immersed in an aqueous solution of 2.38% tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) for 60 seconds, rinsed with water for 30 seconds, and dried. Cross-sectioned profiles of the obtained patterns were observed using a scanning electron microscope (SCM). In this assessment, sensitivity was defined as the lowest possible energy of exposure to form resolved lines of 0.20 µm (line : space = 1:1), and resolution was defined as the resolution limit (the smallest feature size achievable wherein lines and spaces were resolved) using the same exposure energy. For resists that do not form 0.20 µm lines (line : space = 1:1), resolution was defined as the resolution limit, and sensitivity was defined as the energy used for exposure of the resist at the resolution limit.

[0158]

Development defects and coatability were assessed in the following manner.

[Number of development defects]: Development defects on each resist pattern prepared were counted using a KLA-2112 system from KLA-Tencor Japan Ltd., and the obtained primary data were used as the number of development defects.

[Coatability (uniformity over resist surface)]: Each resist solution was coated over an 8-inch silicon wafer and treated with the same method as that of resist formation as described above to obtain a resist coating layer for the measurement of surface uniformity. Using a LamdaA from Dainippon Screen MFG. CO., LTD., the thickness of the coating was measured at 36 locations, evenly spread throughout an imaginary cross laid along the diameter of the wafer. For each wafer, the standard deviation of the measurements was multiplied by 3. If the product was 50 or more, the wafer was evaluated as O (good), if it was less than 50, the wafer was X (poor). The performance assessment is shown in Table 2.

[0159]

[Table 2]

	Sensitivity ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Resolution (μm)	Profile	Development defects	Coatability
Example 1	6	0.09	vertical	24	O
Example 2	7	0.09	vertical	20	O
Example 3	9	0.08	vertical	32	O
Example 4	5	0.09	vertical	35	O
Example 5	6	0.08	vertical	28	O
Example 6	7	0.09	vertical	22	O
Example 7	5	0.10	vertical	30	O
Example 8	10	0.08	vertical	35	O
Example 9	7	0.10	vertical	26	O
Example 10	5	0.09	vertical	25	O
Example 11	11	0.10	vertical	37	O
Example 12	10	0.11	vertical	31	O
Comparative Example 1	26	0.22	slightly tapered	445	X
Comparative Example 2	20	0.20	slightly tapered	365	X

[0160]

It is understood from the results shown in Table 2 that the negative resist compositions of the present invention have superior properties in sensitivity, resolution, and profile as well as in development defect and coatability.

[0161]

Using composition of examples 1, 4, 7, 12, and comparative example 1, resist coatings were prepared with the same method as described above. The coatings were then exposed using the electron

beam imaging device at acceleration voltage of 75keV (examples 13 – 16 and comparative example 3). After exposure, wafers were heated, developed, and rinsed. The resulting patterns were observed with the SEM. Assessments that were conducted in the same manner as above are shown in Table 3.

[0162]

[Table 3]

	Sensitivity ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Resolution (μm)	Profile	Development defects	Coatability
Example 13	10	0.08	vertical	21	O
Example 14	7	0.08	vertical	32	O
Example 15	8	0.08	vertical	35	O
Example 16	17	0.10	vertical	32	O
Comparative Example 3	45	0.20	slightly tapered	430	X

[0163]

It is understood from the results shown in Table 3 that the negative resist compositions of the present invention have superior properties in sensitivity, resolution, and profile as well as in development defect and coatability, even under electron beam exposure of high acceleration voltage compared with the composition of the comparative examples.

[0164]

[Effects of the Invention]

The present invention provides negative resist compositions

for electron beams and x-rays wherein the composition have excellent sensitivity and resolution, enable vertical profile formation, and excel in development defect and coatability performances even in conditions of high acceleration voltage.

(51) Int. Cl.	DCS	FI		TC
G03F	7/038	601	G03F	7/038
C08F	2/50		C08F	2/50
	12/34			12/34
	16/12			16/12
	16/36			16/36
C08F	20/10		C08F	20/10
	20/54			20/54
	22/30			22/30
	28/02			28/02
	290/00			290/00
	290/12			290/12
	299/00			299/00
G03F	7/004	501	G03F	7/004501
			504	504
	7/027511			7/027511
H01L	21/027		H01L	21/30 502R

*Note: DCS = domestic classification symbol, TC = theme code (ref.)

F term (ref.)	2H025	AA01	AA02	AA03	AB16	AC05
		AC06	AD01	BC14	BC19	BC34
		BC43	BC64	BE00	BE07	CC04
		CC17	CC20	FA17		
4J011	QA03	QA08	QA12	QA22	QA24	
	QA26	QA33	QA34	QA46	QB01	

	QB03	QB11	QB16	SA78	SA83
	SA87	TA08	TA10	UA03	UA04
	WA01				
4J027	AA02	AA08	AC03	AC06	AH03
	AJ08	BA04	BA08	BA10	BA17
	BA19	BA23	BA24	BA26	CA10
	CA23	CA25	CA26	CA29	CA34
	CB02	CB03	CB09	CB10	CC06
	CC08	CD10			
4J100	AB15P	AE81P	AE82P	AF11P	
	AL60P	AL74P	AM03P	AM23P	
	AP02P	BA02P	BA03P	BA04P	
	BA05P	BA06P	BA15P	BA16P	
	BA20P	BA29P	BA35P	BA37P	
	BA38P	BA40P	BA41P	BA51P	
	BA55P	BB01P	BB03P	BB05P	
	BB07P	BC02P	BC03P	BC04P	
	BC07P	BC08P	BC09P	BC41P	
	BC43P	BC48P	BC49P	CA01	
	CA04	CA05	DA01	JA38	

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-6491

(P2002-6491A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51) Int CL'	識別記号	F I	テレコト*(参考)
G 03 F	7/038	6 0 1	G 03 F 7/038 6 0 1 2 H 0 2 5
C 08 F	2/50		C 08 F 2/50 4 J 0 1 1
	12/34		12/34 4 J 0 2 7
	16/12		16/12 4 J 1 0 0
	16/36		16/36

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 47 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-193140(P2000-193140)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成12年6月27日(2000.6.27)

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能の向上及び技術課題を解決することであり、電子線又はX線の使用に対して感度、解像度、レジスト形状、現像欠陥、及び塗布性の特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学增幅系レジスト組成物を提供することである。

【解決手段】電子線又はX線の照射により、酸及び/又はラジカル種を発生する化合物、アルカリ可溶性樹脂、酸により架橋する架橋剤、及びフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する電子線又はX線用ネガ型化学增幅系レジスト組成物。

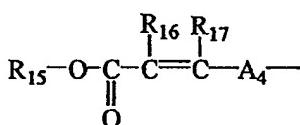
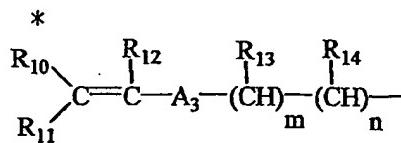
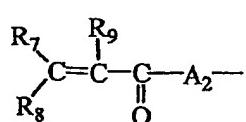
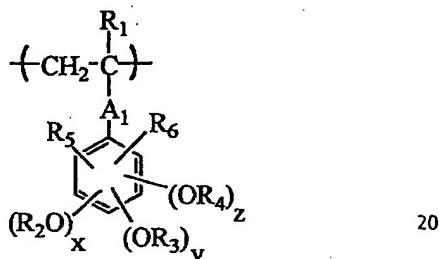
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 電子線又はX線の照射により、酸及び／又はラジカル種を発生する化合物、(B) 酸及び／又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、(C) 酸の作用により(B)の樹脂と架橋を生じる架橋剤、及び、(D) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 (B) 成分の樹脂が、一般式(a)の操作を含む樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【化1】



式中、R₁～R₁₂、R₁₃、R₁₄は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₁₃、R₁₄は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。R₁₅は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。A₁は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO₂-、-O-CO-R₁₆-、-CO-O-R₁₇-、-CO-N(R₁₈)-R₁₉-を表す。R₁₆、R₁₇、R₁₈は同じでも異なるても良く、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレトイド構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリール基を表す。

R₂₀は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。A₂は単結合、-O-R₂₁-、-N(R₂₂)-R₂₃-を表す。A₃は単結合、-SO₂-もしくはアルキレン構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、アリーレン基を表す。A₄は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-、-SO₂-、-CO-、-CO-O-R₂₄-を表す。x、y、zは0又は1を表し、m、nは0又は1以上の整数を表す。但し、一般式(a)中、少なくとも一つは一般式(b)、(c)、もしくは(d)の基を有する。またR₁～R₁₂のうちの二つ、又はR₁₃～R₁₄の一つとR₁₅もしくはR₁₆が結合して環を形成しても良い。

【請求項3】 更に(E)酸及び／又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する化合物を

2

*式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₂～R₁₂は水素原子、一般式(b)、(c)、又は(d)の何れかの基、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。R₁₃、R₁₄は同じでも異なるても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【化2】

含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項4】更に(F)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項5】(A)成分の化合物が、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物から選択されることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項6】(A)成分の化合物が、N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステル化合物、又はジスルホニルジアゾメタン化合物であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項7】(C)成分の架橋剤が、ヒドロキシメチル化、アルコキシメチル化、又はアシルオキシメチル化したフェノール化合物であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項8】(C)成分の架橋剤が、アルコキシメチル化、又はアシルオキシメチル化したメラミン化合物又は樹脂、もしくはウレア化合物又は樹脂であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項9】75keV以上の加速電圧条件下で電子線照射することを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、X線、電子線等を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることできるネガ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。更に、電子線あるいはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】特に電子線あるいはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感

度、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望まれている。電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程で化合物にエネルギーを供給し、レジスト材料の反応を生起し画像を形成させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少くなり高解像で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。この様に、電子線リソグラフィーにおいては、感度と解像性・レジスト形状がトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。これらに対するレジスト材料としては、感度を向上させる目的で、主に酸触媒反応を利用した化学增幅型レジストが用いられ、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、及び酸架橋剤から成る化学增幅型組成物が有効に使用されている。

【0004】従来よりネガ化学增幅型レジストに対し、種々のアルカリ可溶性樹脂が提案されてきた。例えば特許第2505033号、特開平3-170554号、特開平6-118646にはノボラック型フェノール樹脂、特開平7-311463号、特開平8-292559号には分子量分布を狭めたポリビニルフェノール樹脂、特開平3-87746号、特開平8-44061号には水素添加により一部環状アルコール構造に変換したフェノール樹脂、特開平7-295200号、特開平8-152717号にはポリビニルフェノールのOH基の一部をアルキル基で保護した樹脂、特開平8-339086号にはアシル基等の酸に不活性な保護基を有するポリビニルフェノール樹脂、特開平6-67431号、特開平10-10733号にはスチレンと共に重合したポリビニルフェノール樹脂、特開平9-166870号には(メタ)アクリレートモノマー類と共に重合したポリビニルフェノール樹脂、更に特開平8-240911号にはカルボキシ基を有する樹脂が開示されている。

【0005】また酸発生剤については、特公平8-3635号には有機ハロゲン化合物、特開平2-52348号にはBr、Clが置換した芳香族化合物、特開平4-367864号、特開平4-367865号にはBr、Clが置換したアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物、特開平2-150848号、特開平6-199770号にはヨードニウム、スルホニウム化合物、特開平3-87746号にはハロアルカンスルホネート化合物、特開平4-210960号、特開平4-217249号にはジアゾジスルホン化合物、又はジアゾスルホン化合物、特開平4-336454号にはBr、I置換アルキルトリアジン化合物、特開平4-291258号にはスルホンアミド、スルホンイミド化合物、特開平4-291259号には多価フェノールのスルホン酸化合物、特開平4-291260号、特開平4-29126

1号、特開平6-202320号にはナフトキノンジアジド-4-スルホネート化合物、特開平5-210239号にはジスルホン化合物、特開平6-236024号にはN-オキシミドスルホネート化合物、米国特許第5344742号にはベンジルスルホネート化合物等が開示されている。

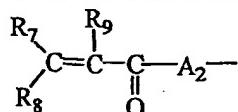
【0006】更に酸架橋剤に対しては、特開平3-75652号、特開平5-181277号、特開平7-146556号にはメトキシメチルメラミン化合物、特開平4-281455号、特開平5-232702号、特開平6-83055号にはアルコキシメチルエーテル基を有する化合物、特開平5-281715号にはオキサジン化合物、特開平5-134412号、特開平6-3825号にはアルコキシアルキル基を有する芳香族化合物、特開平6-194838号にはトリオキサン化合物の他、特開平1-293339号記載のアルコキシメチルウリル化合物等が開示されている。但しこれらの化合物の何れの組み合わせにおいても、高加速電圧条件での電子線照射下やX線照射下で十分な高感度を得ることは困難であり、且つ感度と解像度、レジスト形状を満足し得るレベルで両立させることが課題となっていた。また更に、現像欠陥の抑制、及び、良好な塗布性（塗布面の均一性）も望まれていた。

【0007】

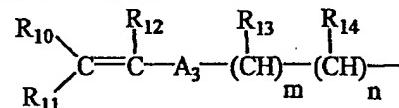
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、電子線又はX線の使用に対して、感度、解像度、レジスト形状、現像欠陥、及び、塗布性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供することである。更に半導体素子の量産性に適合した次世代EB照射装置（スループットの向上を目指した、EBプロック照射機又はEBステッパー（逐次縮小投映照射機））に対応できる、高感度を示す電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供することである。

【0008】

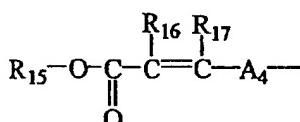
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見*



(b)



(c)



(d)

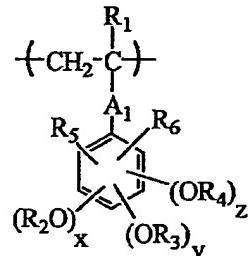
*出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0009】(1) (A) 電子線又はX線の照射により、酸及び/又はラジカル種を発生する化合物、(B) 酸及び/又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、(C) 酸の作用により(B)の樹脂と架橋を生じる架橋剤、及び、(D) フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤、を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0010】(2) (B) 成分の樹脂が、一般式(a)の繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0011】

【化3】



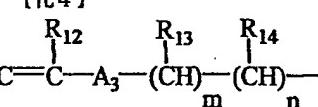
(a)

【0012】式中、R₁は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R₂～R₄は水素原子、一般式(b)、(c)、又は(d)の何れかの基、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。

R₅、R₆は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0013】

【化4】



(c)

【0014】式中、 $R_1 \sim R_{12}$ 、 R_{14} 、 R_{15} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{13} 、 R_{14} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。 R_{15} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 A_1 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_{21}-$ 、 $-CO-O-R_{21}-$ 、 $-CO-N(R_{12})-R_{23}-$ を表す。 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基を表す。 R_{22} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 A_2 は単結合、 $-O-R_{21}-$ 、 $-N(R_{12})-R_{23}-$ を表す。 A_3 は単結合、 $-SO_2-$ もしくはアルキレン構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、アリーレン基を表す。 A_4 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ $R_{21}-$ を表す。 x 、 y 、 z は0又は1を表し、 m 、 n は0又は1以上の整数を表す。但し、一般式(a)中、少なくとも一つは一般式(b)、(c)、もしくは(d)の基を有する。また $R_1 \sim R_4$ のうちの二つ、又は $R_1 \sim R_4$ の一つと R_5 もしくは R_6 が結合して環を形成しても良い。

【0015】(3) 更に(E)酸及び/又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する化合物を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0016】(4) 更に(F)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0017】(5)(A)成分の化合物が、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物から選択されることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0018】(6)(A)成分の化合物が、N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル化合物、又はジスルホニアゾメタン化合物であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0019】(7)(C)成分の架橋剤が、ヒドロキシメチル化、アルコキシメチル化、又はアシルオキシメチル化したフェノール化合物であることを特徴とする前記

50 (1)～(6)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0020】(8)(C)成分の架橋剤が、アルコキシメチル化、又はアシルオキシメチル化したメラミン化合物又は樹脂、もしくはウレア化合物又は樹脂であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0021】(9)75keV以上の加速電圧条件下で電子線照射することを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(1) 本発明(B)の樹脂

本発明(B)の樹脂は、酸及び/又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂であり、好ましくはフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂、フェノール骨格を有する(メタ)アクリレートポリマー等のフェノール基の一部又は全部を、酸及び/又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を有する基で置換した樹脂を広く使用することができる。好ましくは上記一般式(a)で表される繰り返し構造単位を含有するフェノール系の樹脂を擧げることができる。

【0023】一般式(a)中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $R_1 \sim R_4$ は水素原子、上記一般式(b)、(c)、又は(d)の何れかの基、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。 R_5 、 R_6 は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0024】 $R_1 \sim R_{12}$ 、 R_{14} 、 R_{15} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{13} 、 R_{15} は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。 R_{15} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0025】 A_1 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_{21}-$ 、 $-CO-O-R_{21}-$ 、 $-CO-N$

$(R_{11}) - R_{12} -$ を表す。 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基を表す。

【0026】 R_{11} は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 A_1 は単結合、 $-O-R_{11}-$ 、 $-N(R_{12})-R_{13}-$ を表す。 A_2 は単結合、 $-SO_2-$ もしくはアルキレン構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、アリーレン基を表す。 A_3 は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-R_{11}-$ を表す。

【0027】 x 、 y 、 z は0又は1を表し、 m 、 n は0又は1以上の整数を表す。但し、一般式(a)中、少なくとも一つは一般式(b)、(c)、もしくは(d)の基を有する。また $R_{10} \sim R_{12}$ のうちの二つ、又は $R_{10} \sim R_{12}$ の一つと R_1 もしくは R_2 が結合して環を形成しても良い。

【0028】また $R_{10} \sim R_{12}$ 、 R_{12} のアルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

【0029】 $R_{10} \sim R_6$ 、 R_{11} 、 R_{12} のシクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペニチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロベンチル基、 a -ビネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

【0030】 R_5 、 R_6 のアルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0031】 $R_2 \sim R_6$ 、 R_{11} 、 R_{12} のアリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2、4、6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。 $R_2 \sim R_6$ 、 R_{11} 、 R_{12} のアラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェニチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

【0032】 R_1 、 $R_2 \sim R_{12}$ 、 R_{10} 、 R_{11} のハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロロメチル基、クロロエチル

基、クロロプロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げることができる。

$R_1 \sim R_6$ のアシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、ホルミル基、アセチル基、プロパンオイル基、ブタノイル基、ビパロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

【0033】 R_{11} 、 R_{12} のアルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を好ましく挙げることができる。アシロキシ基としては、例えば炭素数1～10個のアシロキシ基であって、アセトキシ基、プロパンオイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を好ましく挙げることができる。

【0034】 A_1 、 A_2 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} のアルキレン基としては、例えば炭素数1～8個のアルキレン基であって、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を好ましく挙げることができる。 A_1 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} のアルケニレン基としては、例えば炭素数2～6個のアルケニレン基であって、エチニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基等を好ましく挙げることができる。

【0035】 A_1 、 A_2 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} のシクロアルキレン基としては、例えば炭素数5～8個のシクロアルキレン基であって、シクロペニチレン基、シクロヘキシレン基等を好ましく挙げることができる。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} のアリーレン基としては、例えば炭素数6～12個のアリーレン基であって、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等を好ましく挙げることができる。

【0036】更にこれらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハログン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、チオエーテル基、アシル基(アセチル基、プロパンオイル基、ベンゾイル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、プロパンオイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキカルボニル基(メトキカルボニル基、エトキカルボニル基、ブロポキカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものが好ましい。

【0037】また $R_2 \sim R_6$ のうちの二つ、又は $R_2 \sim R_6$ の一つと R_1 もしくは R_2 が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

【0038】本発明(B)の樹脂は、一般式(a)の繰り返し構造単位からのみなる樹脂であっても良いが、更に本発明のネガ型レジストの性能向上させる目的で、

11

他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0039】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0040】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 τ -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- τ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0041】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 τ -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0042】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 τ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシ

20

30

40

12

フェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N、N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0043】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 τ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0044】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジェチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジェチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2、4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0045】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロラーアセテート、ビニルジクロラーアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -

50

13

フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0046】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、カルボキシスチレン；

【0047】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘ

10

20

14

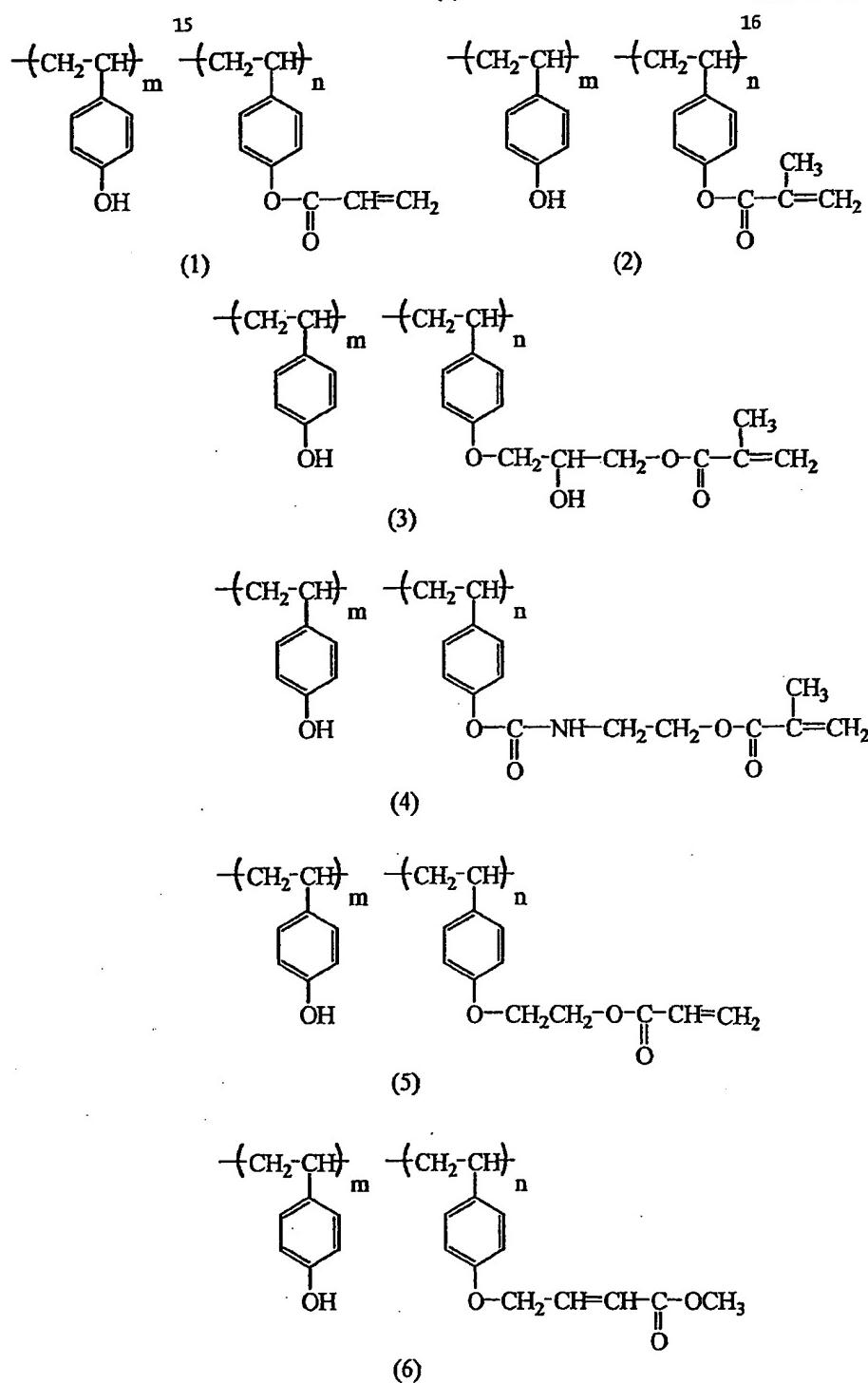
キシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはスマール酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレート、ジブチルマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

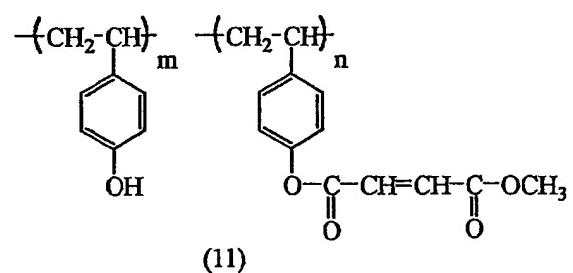
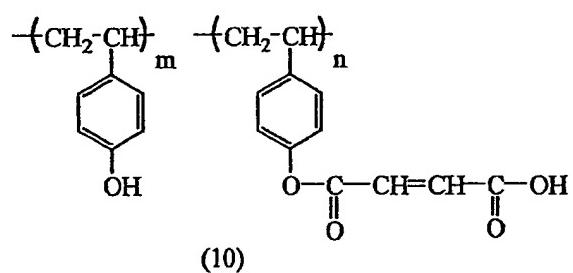
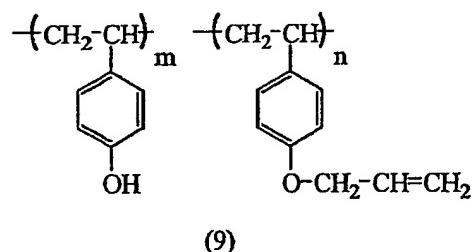
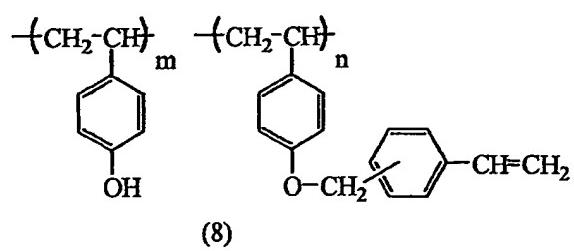
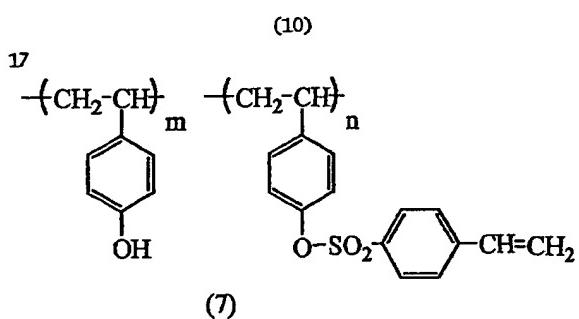
【0048】この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

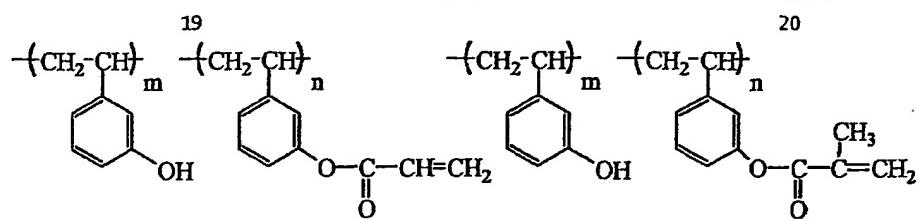
【0049】以下に一般式(a)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0050】

【化5】

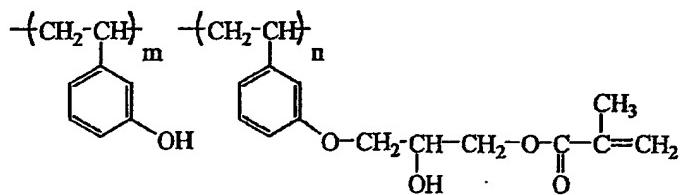




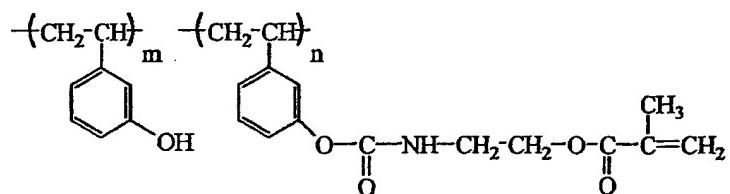


(12)

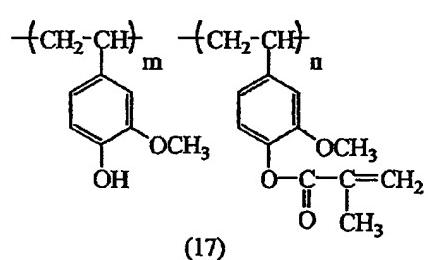
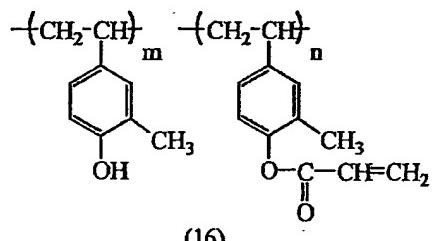
(13)



(14)



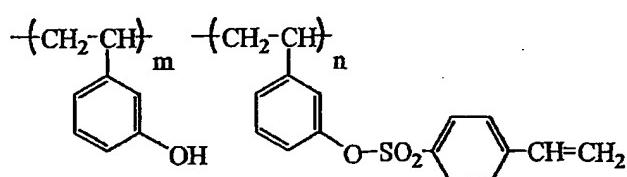
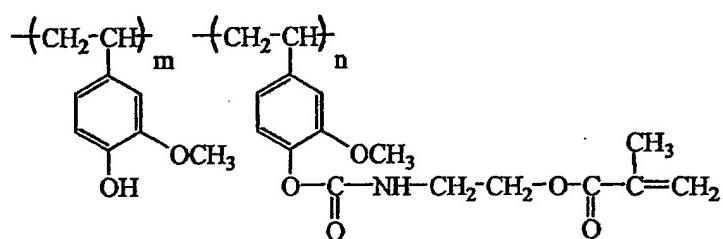
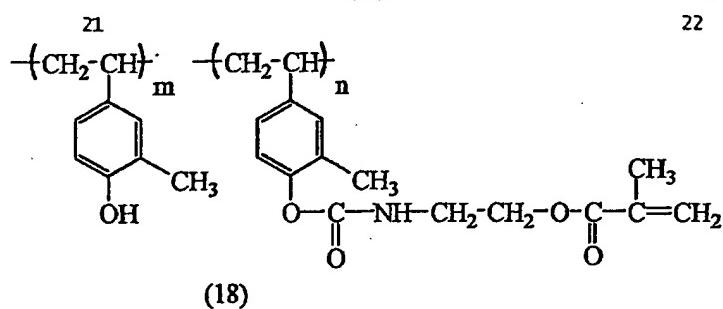
(15)



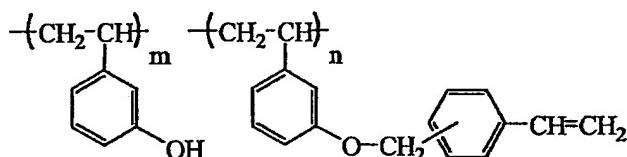
(12)

特開2002-6491

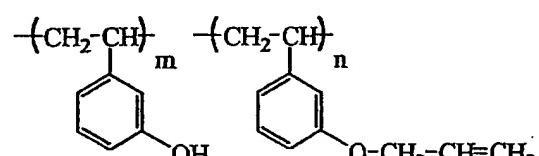
22



(20)

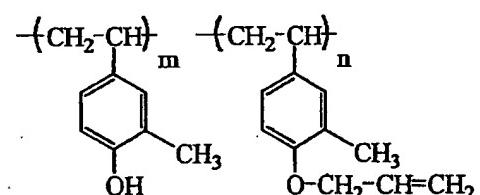
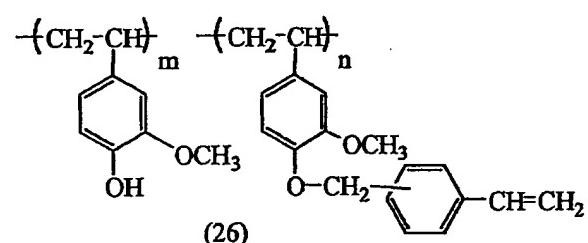
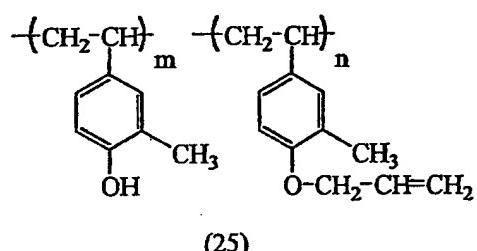
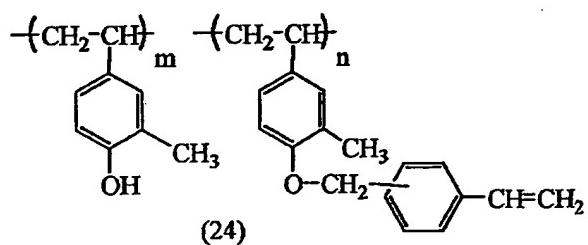
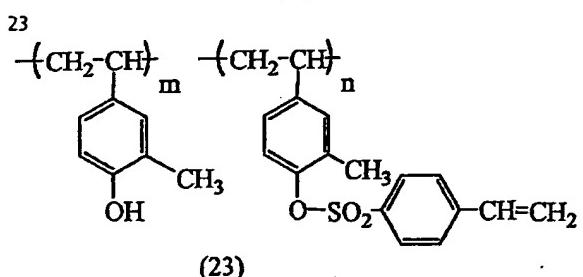


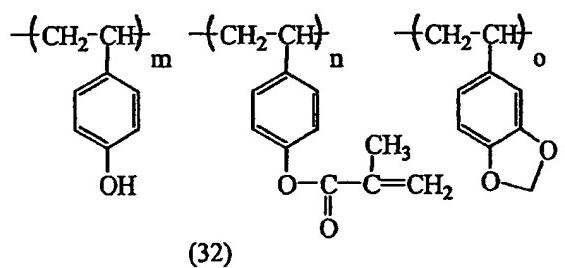
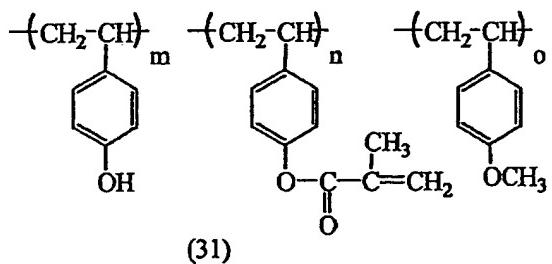
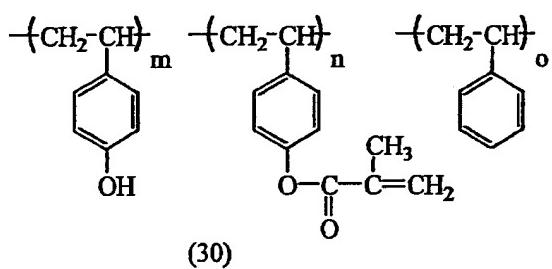
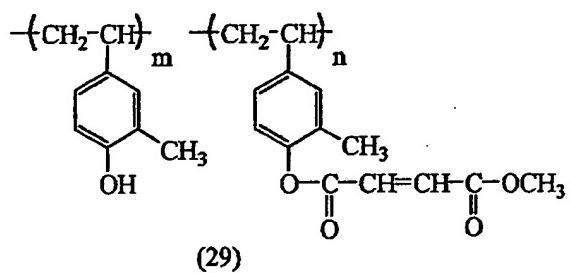
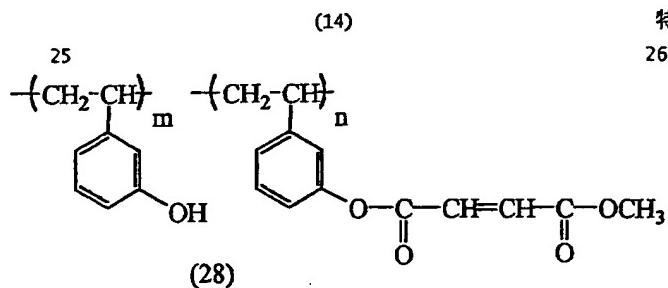
(21)

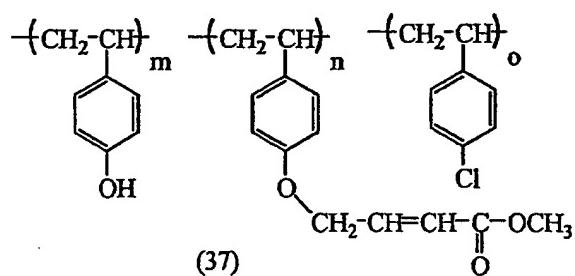
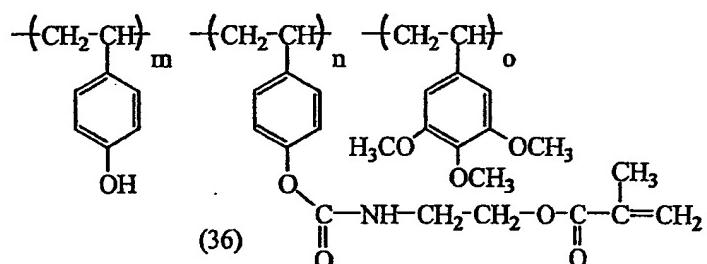
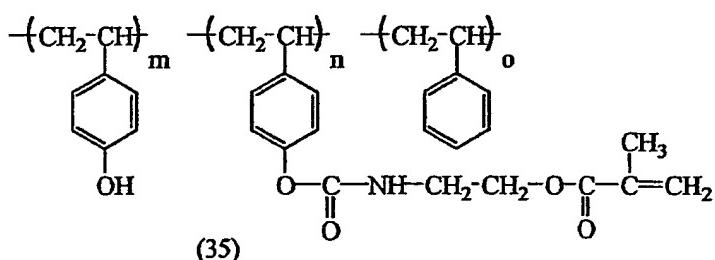
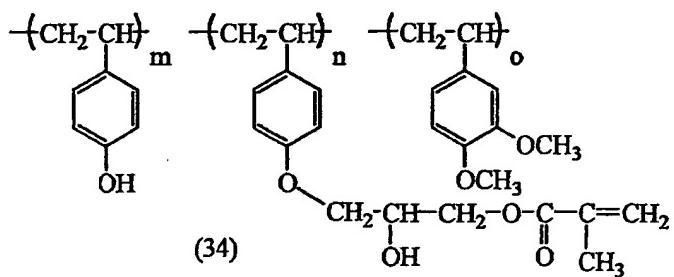
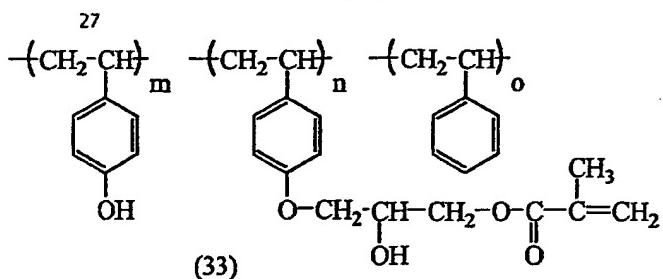


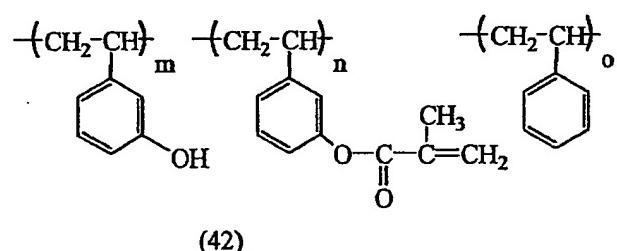
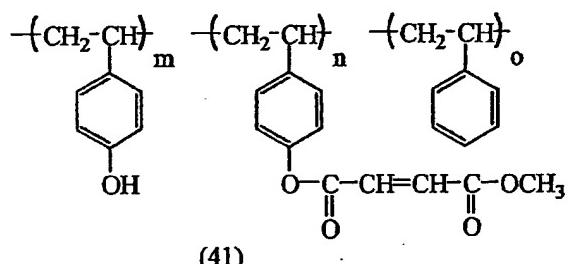
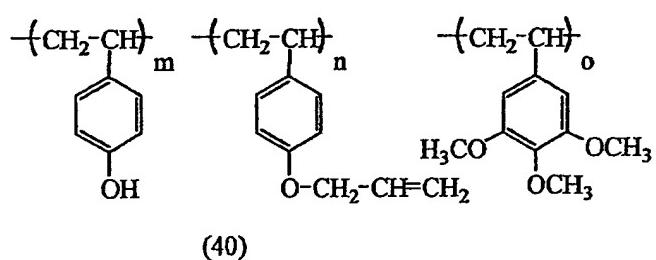
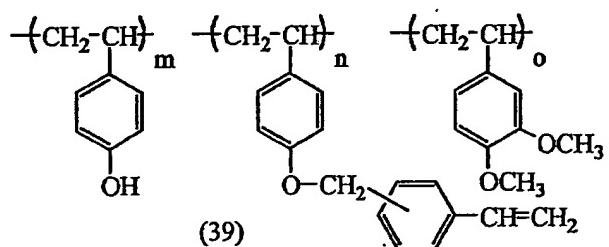
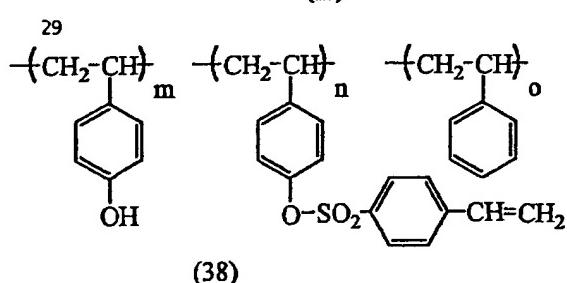
(22)

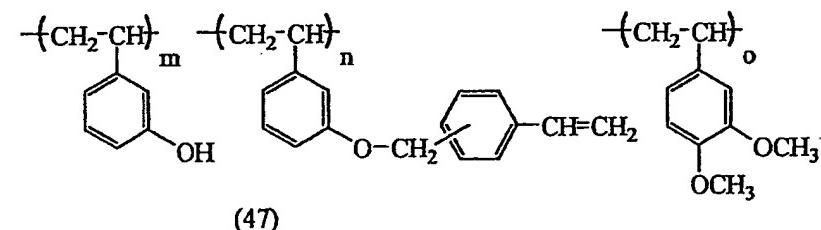
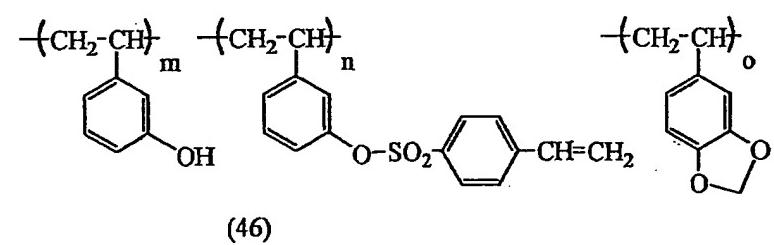
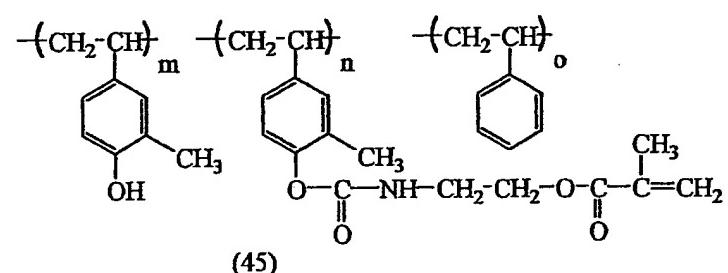
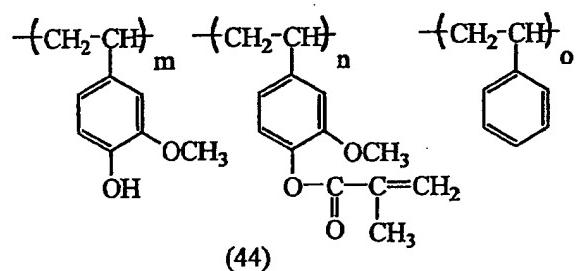
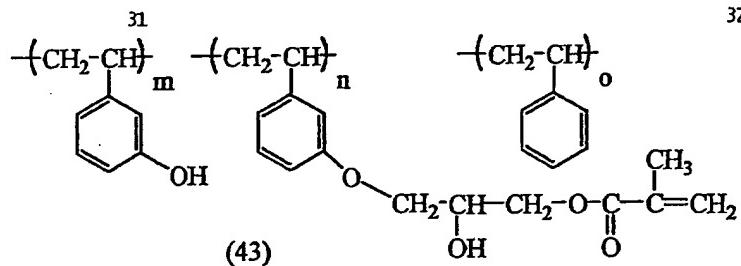
23 (13)





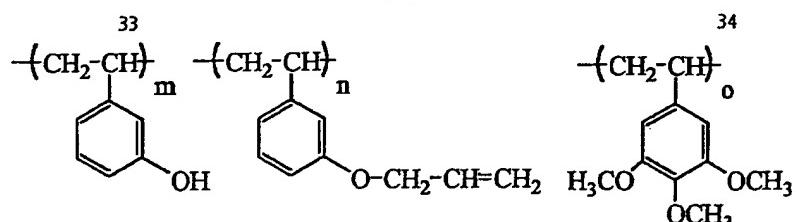




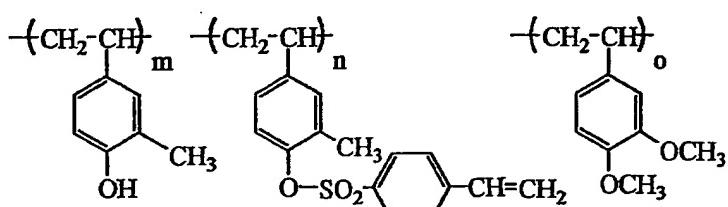


(18)

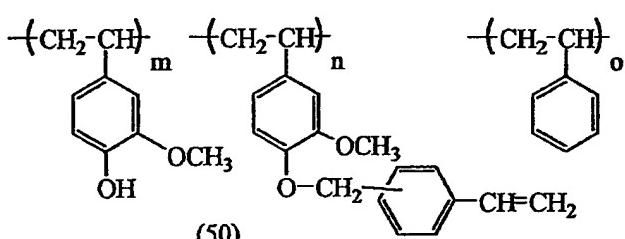
特開2002-6491



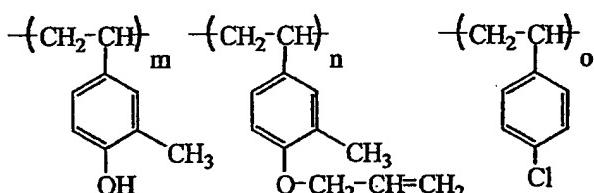
(48)



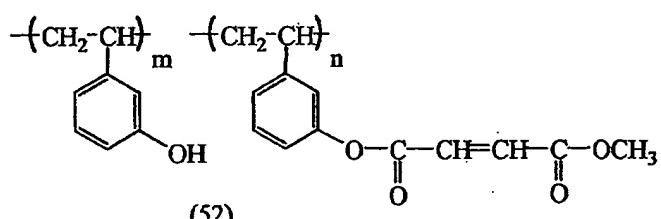
(49)



(50)



(51)



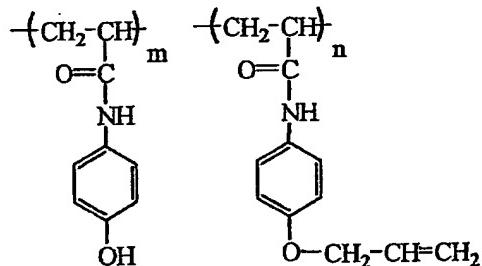
(52)

[0060]

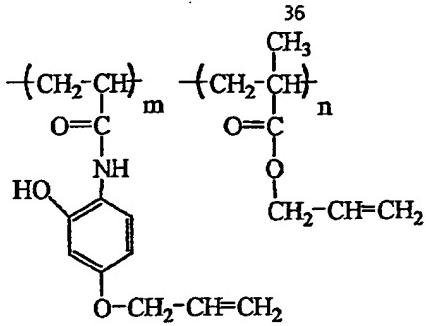
[化15]

(19)

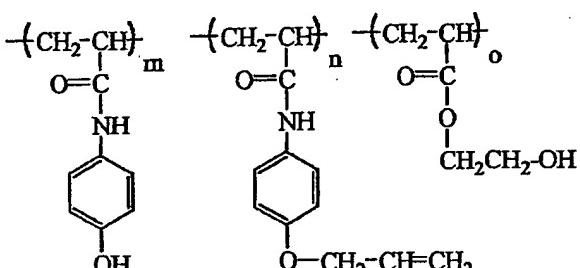
35



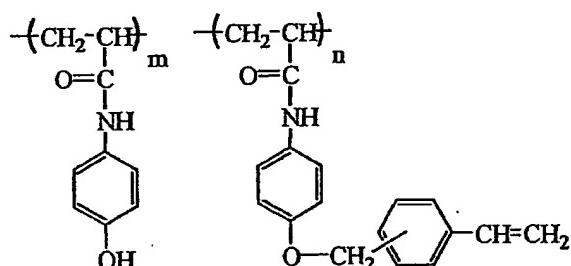
(53)



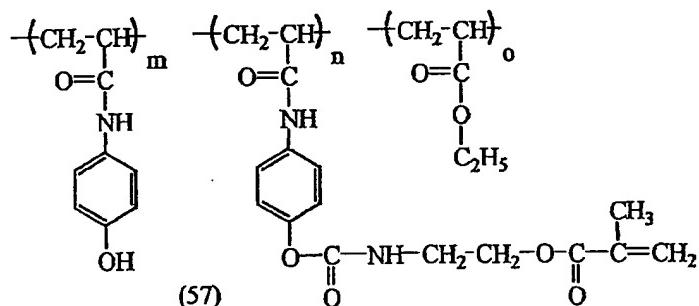
(54)



(55)



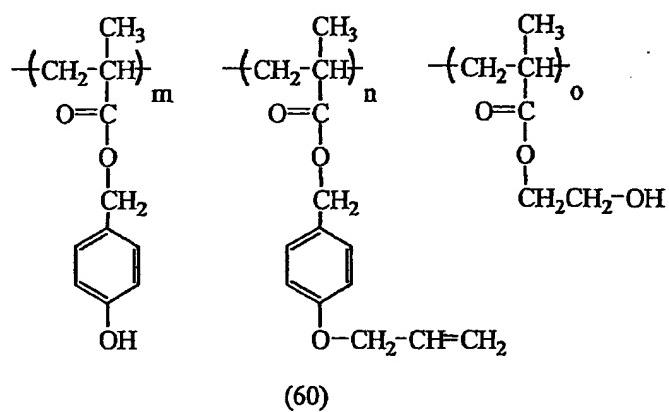
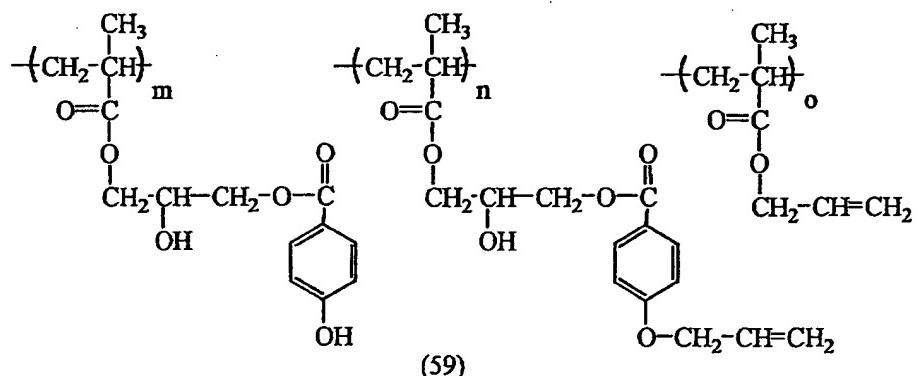
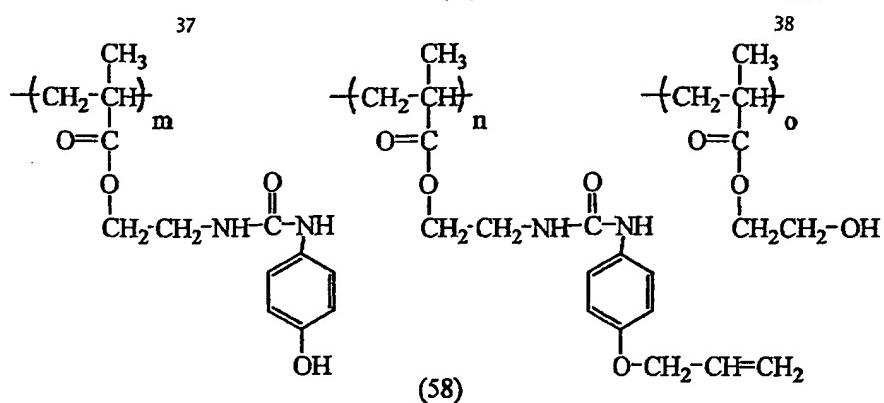
(56)



(57)

[0061]

【化16】



【0062】m、n、oは樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、m=10~95、n=5~90、好ましくはm=40~90、n=10~60の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、m=10~90、n=5~85、o=5~85、好ましくはm=40~80、n=10~50、o=10~50の範囲で使用される。

【0063】上記(B)、好ましくは一般式(a)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~50,000の範囲で使用され

る。分子量分布は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~1.5の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。一般式(a)で表される繰り返し構造単位の含有量は、全体の樹脂に対して、5~100モル%、好ましくは10~90モル%である。

【0064】本発明に用いられる一般式(a)で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、Macromolecules (1995), 28(11), 3787~3789, Polym. Bull. (Berlin) (1990), 24(4), 385~389, 特開平8-2863

75に記載されている方法により合成することができる。即ち、ラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができ。これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0065】ここで、重量平均分子量はゲルバー・ミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23°C)して20Å/秒以上のが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性樹脂を併用することもできる。使用比率は本発明のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して本発明以外の他のアルカリ可溶性樹脂を最大100重量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性樹脂を例示する。

【0066】例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ビロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。樹脂(B)の添加量は組成物の全固形分に対し、30~95重量%、好ましくは40~90重量%、更に好ましくは50~80重量%の範囲で使用される。

【0067】(2) 本発明(A)の電子線又はX線の照射により、酸及び/又はラジカル種を発生する化合物本発明に使用される(A)成分は、電子線又はX線の照射により酸及び/又はラジカル種を発生する化合物であれば、何れの化合物でも用いることができる。ここで、酸及び/又はラジカル種を発生する化合物とは、酸を発生する化合物、酸及びラジカル種を発生する化合物もしくはラジカル種を発生する化合物を表す。

【0068】そのような電子線又はX線の照射により、酸及び/又はラジカル種を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、

色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

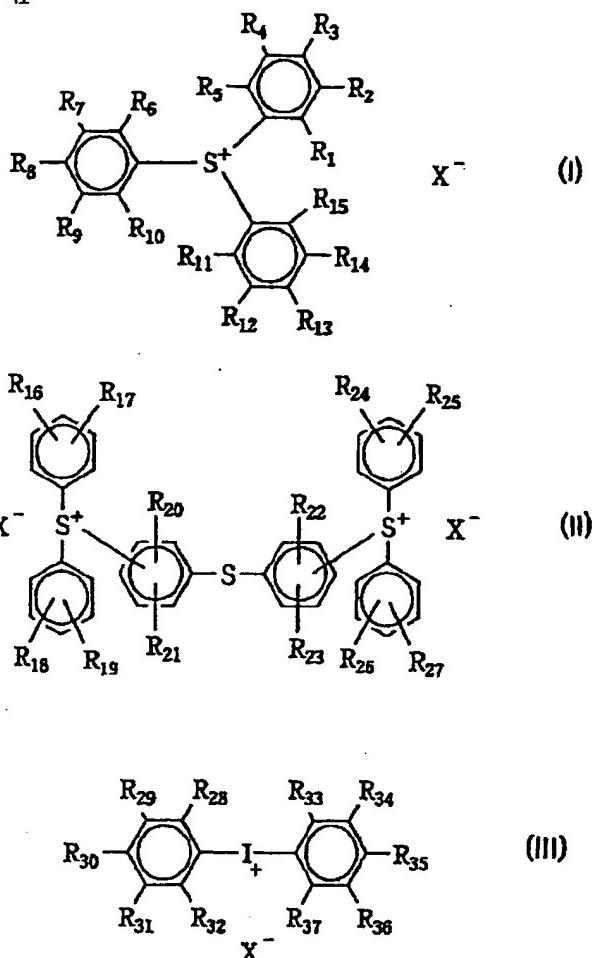
【0069】また、これらの電子線又はX線の照射により、酸及び/又はラジカル種を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができます。

【0070】また、公知のジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジルスルホネート化合物、N-イミノスルホネート化合物、N-イミドスルホネート化合物、ジアゾスルホン化合物、ジアゾジスルホン化合物、ジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0071】好ましくは、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物、N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステル化合物、又はジスルホニルジアゾメタン化合物である。これらの中で特に好ましくは、特開平10-7653号、特開平11-2901号等に記載のN-イミドスルホネート化合物、特開平4-210960号、欧州特許第417557号等に記載のジアゾジスルホン化合物、更に下記一般式(I)~(III)で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩を挙げることができるが、下記一般式(I)~(III)で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩が一番好ましい。

【0072】

【化17】



【0073】一般式(I)～一般式(III)中の R_1 ～ R_n は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または、 $-S-R_n$ で示すことができる基である。 R_1 ～ R_n が表すアルキル基は、直鎖状でもよく、分歧状でもよく、環状でもよい。直鎖状又は分歧状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*s e c*-ブチル基、*t*-ブチル基など、例えば炭素数1～4個のアルキル基を挙げることができる。環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基など炭素数3～8個のアルキル基を挙げることができる。

【0074】 R_1 ～ R_n が表すアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分歧状でもよく、環状アルコキシ基でもよい。直鎖状又は分歧状アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のもの例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*s e c*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、オクチルオキシ基などを挙げることができる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロベンチルオキシ

基、シクロヘキシリオキシ基が挙げられる。

【0075】環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシリオキシ基が挙げられる。 R_1 ～ R_n が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_1 ～ R_n が表す $-S-R_n$ 中の R_n は、アルキル基、又はアリール基である。 R_n が表すアルキル基の範囲としては、例えば R_1 ～ R_n が表すアルキル基として既に列挙したアルキル基中のいずれをも挙げができる。 R_n が表すアリール基は、フェニル基、トリル基、メキシフェニル基、ナフチル基など、炭素数6～14個のアリール基を挙げができる。

【0076】 R_1 ～ R_n が表すアルキル基及びアルコキシ基、及び、 R_n が表すアルキル基及びアリール基は、更に置換基を結合して炭素数を増やしていくてもよい。置換基を有していくなくてもよい。更に結合していくてもよい置換基としては、好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基を挙げることができ、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、

ニトロ基等も挙げることができる。その他、ハロゲン原子でもよい。たとえば、フッ素原子、塩素原子、オゾン原子を挙げることができる。

【0077】一般式(I)中のR₁～R₁₁で示す基は、そのうちの2つ以上が結合し、環を形成していてよい。環は、R₁～R₁₁で示す基の末端が直接結合して形成してもよい。炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上の元素を介して間接的に結びあい、環を形成していてよい。R₁～R₁₁のうちの2つ以上が結合して形成する環構造としては、フラン環、ジヒドロフラン環、ビラン環、トリヒドロビラン環、チオフェン環、ピロール環などに見られる環構造と同一の構造を挙げることができる。一般式(II)中のR₁₂～R₁₇についても同様のことを言うことができる。2つ以上が直接又は間接に結合し、環を形成していてよい。一般式(III)中のR₁₈～R₂₃についても同様である。

【0078】一般式(I)～(III)はX⁻を有する。一般式(I)～(III)が有するX⁻は、酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸の中から選択される酸である。酸には1以上のフッ素原子が置換している。又はその酸は、そのフッ素原子とともにあるいはフッ素原子に代え、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニラミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキカルボニル基、からなる群から選択された少なくとも1種の有機基を有し、しかも、その有機基は少なくとも1個のフッ素原子を更に置換している。また、上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、フッ素以外のハロゲン原子、水酸基、ニトロ基等で置換されているよい。

【0079】X⁻のアニオンを形成するベンゼンスルホン酸などに結合するアルキル基は、例えば炭素数1～12のアルキル基である。アルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも1個のフッ素原子、好ましくは25個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフルオロメチル基、ベンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロインプロピル基、バーフロロブチル基、バーフロロオクチル基、バーフロロデシル基、バーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のバーフロロアルキル基が好ましい。

【0080】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアルコキシ基は、炭素数が1～12のアルコキシ基である。アルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも1個のフッ素原子、好ましくは25個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフルオロメト

キシ基、ベンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロインプロピルオキシ基、バーフロロブトキシ基、バーフロロオクチルオキシ基、バーフロロドデシルオキシ基、バーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のバーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0081】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシル基は、炭素数2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロアセチル基、フルオロアセチル基、ベンタフルオロプロピオニル基、ベンタフルオロベンゾイル基等を挙げることができる。

【0082】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシロキシ基は、炭素数が2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロアセトキシ基、フルオロアセトキシ基、ベンタフルオロプロピオニルオキシ基、ベンタフルオロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するスルホニル基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロメタンスルホニル基、ベンタフルオロエタンスルホニル基、バーフロロブタンスルホニル基、バーフロロオクタンスルホニル基、ベンタフルオロベンゼンスルホニル基、4-トルフルオロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げができる。

【0083】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロメタンスルホニルアミノ基、バーフロロブタンスルホニルアミノ基、バーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ベンタフルオロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げができる。

【0084】アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アリール基としては、炭素数が6～14、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはベンタフルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、ヘプタフルオロナフチル基、ノナフルオロアントラニル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基等を挙げができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アラルキル基

としては、炭素数が7～10、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペントラフロロフェニルメチル基、ペントラフロロフェニルエチル基、バーフロロベンジル基、バーフロロフェネチル基等を挙げることができる。アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アルコキカルボニル基としては、炭素数が2～13、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペントラフロエトキシカルボニル基、ペントラフロフェノキシカルボニル基、バーフロロブロキシカルボニル基、バーフロオクチルオキシカルボニル基等を挙げができる。

[0085] このようなアニオンの中で、最も好ましい

X^- はフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペントラフロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。以下に、これらの一般式(I)～(III)で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

[0086]

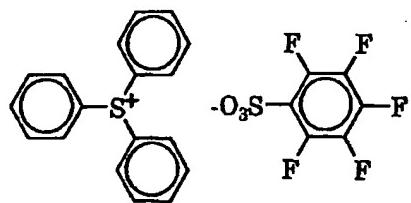
[化18]

(25)

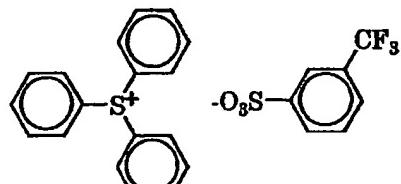
47

特開2002-6491

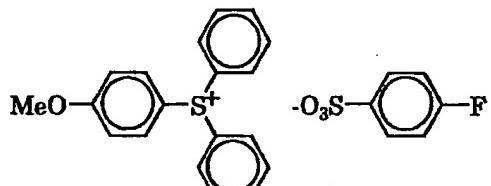
48



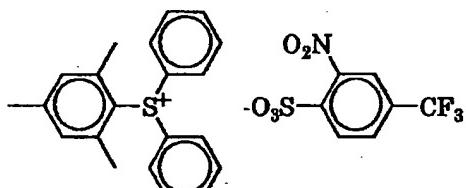
(I-1)



(I-2)



(I-3)



(I-4)

[0087]

[化19]

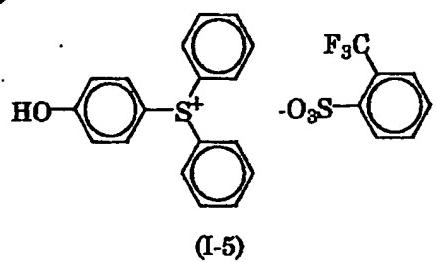
(26)

特開2002-6491

50

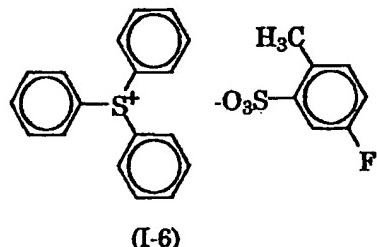
49

[0088]
[化20]



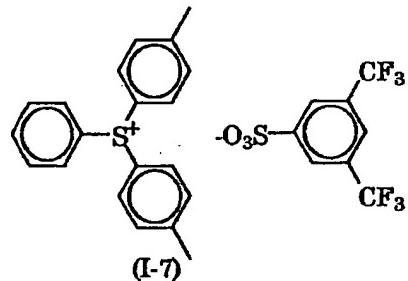
(I-5)

10



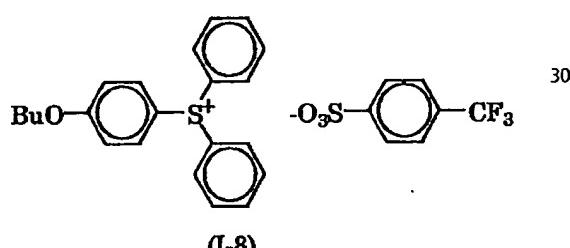
(I-6)

20

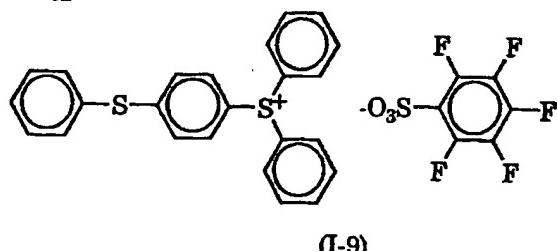


(I-7)

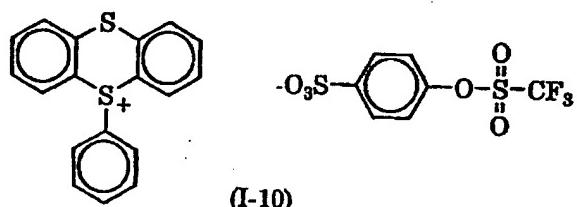
30



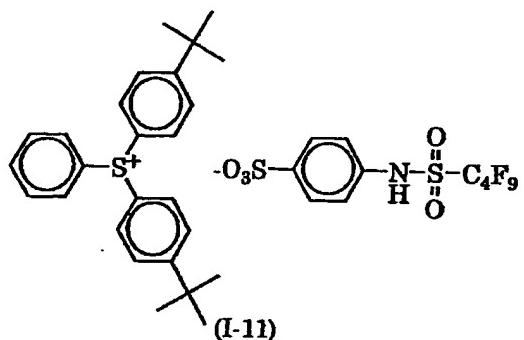
(I-8)



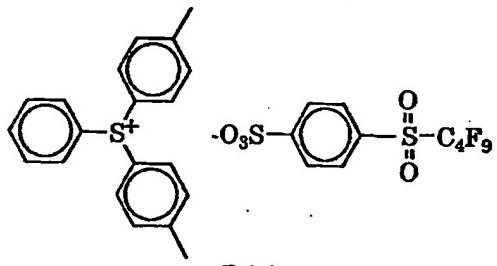
(I-9)



(I-10)



(I-11)

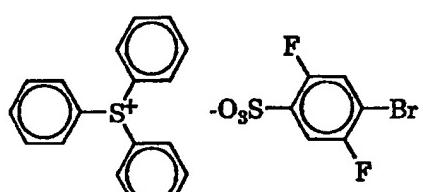


(I-12)

[0089]
[化21]

(28)

53



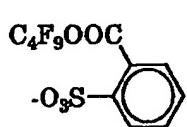
(I-13)

特開2002-6491

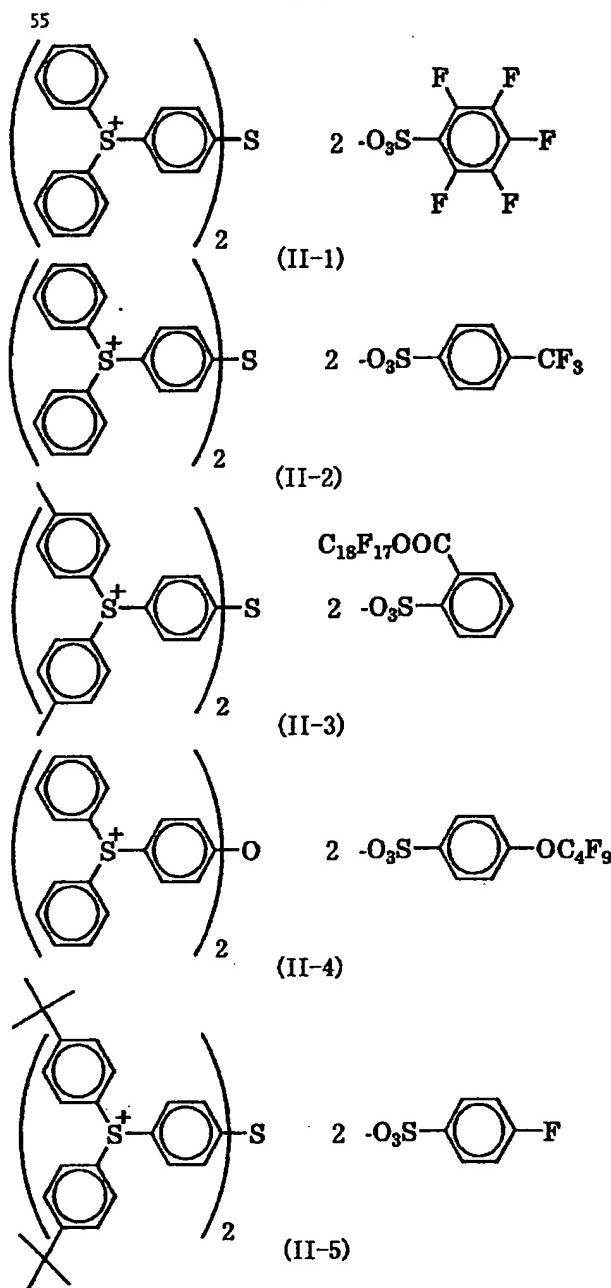
54

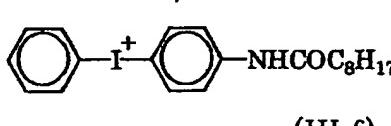
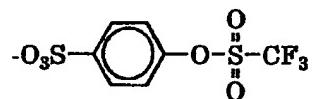
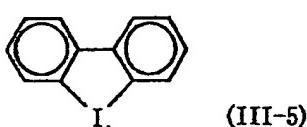
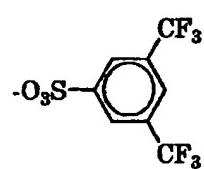
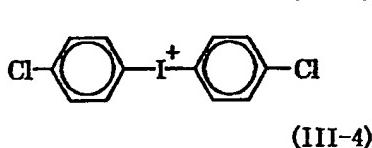
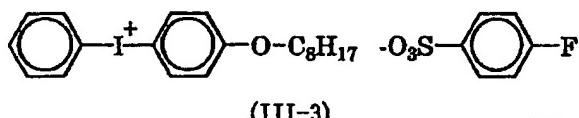
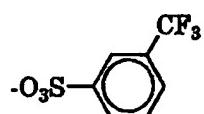
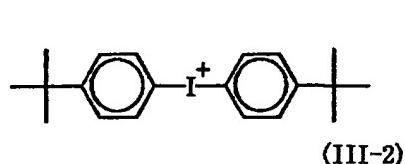
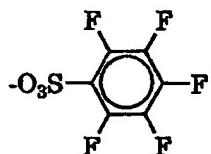
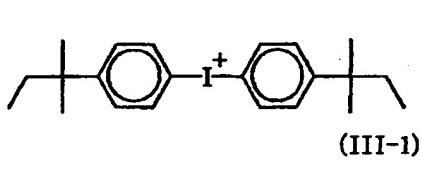
[0090]
[化22]

10

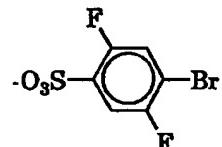
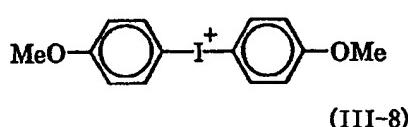
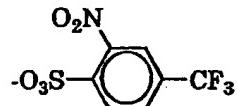
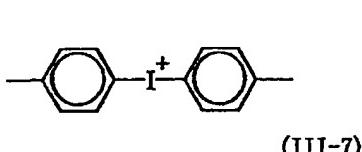
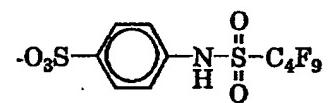


(I-14)





(III-6)



【0092】一般式(I)、一般式(II)の化合物は、次のような方法で合成できる。例えば、アリールマグネシウムプロミドなどのアリールグリニャール試薬とフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する。別のある方法もある。例えば、フェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法がある。また、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。上記のい

40 ずれの方法でも、フェニルスルホキシドは、置換基をベンゼン環に置換させていてもよく、そのような置換基がなくてもよい。一般式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成可能である。

【0093】本発明で使用する(A)成分の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0094】本発明においては、上記一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物以外に、あるいはこ

59

れらと共に、放射線の照射により分解して酸及び／又はラジカル種を発生する他の化合物を用いることができる。一般式(Ⅰ)～一般式(Ⅺ)で表わされる化合物とともに放射線の照射により分解して酸及び／又はラジカル種を発生する他の化合物を用いる場合には、放射線の照射により分解して酸及び／又はラジカル種を発生する他の化合物の比率は、モル比で100/0～20/80、好ましくは90/10～40/60、更に好ましくは80/20～50/50である。

【0095】(3) 本発明(C)の酸架橋剤

本発明においては、アルカリ可溶性樹脂、酸及び／又はラジカル発生剤とともに、酸により架橋する化合物(以下、適宜、酸架橋剤又は単に架橋剤と称する)を使用する。ここでは公知の酸架橋剤を有效地に使用することができる。好ましくは、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、又はアルコキシメチルエーテル基を2個以上有する化合物あるいは樹脂、又はエポキシ化合物である。

【0096】更に好ましくは、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化メラミン化合物あるいは樹脂、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化ウレア化合物あるいは樹脂、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物あるいは樹脂、及びアルコキシメチ

10

20

60

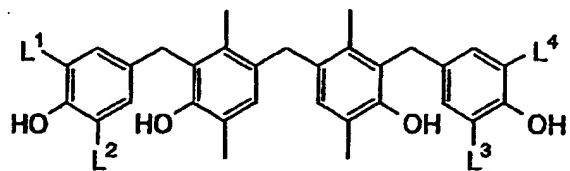
ルエーテル化フェノール化合物あるいは樹脂等が挙げられる。

【0097】具体的には、架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができます。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-ブロボキシメチル基、i-ブロボキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-ブロビル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

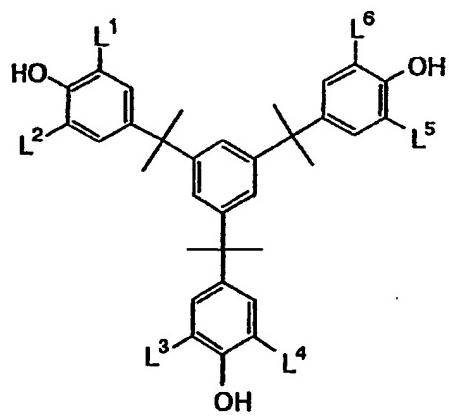
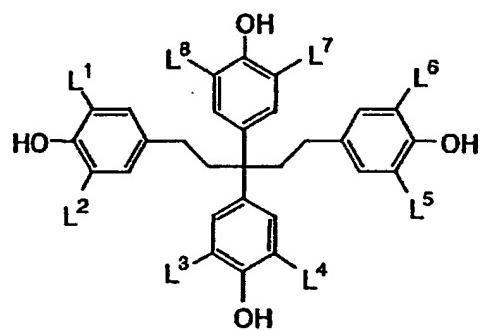
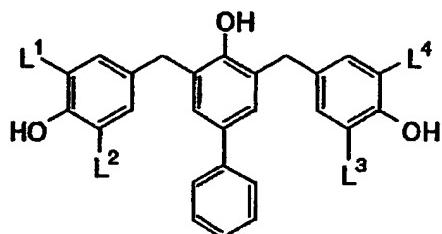
【0098】

【化24】

61

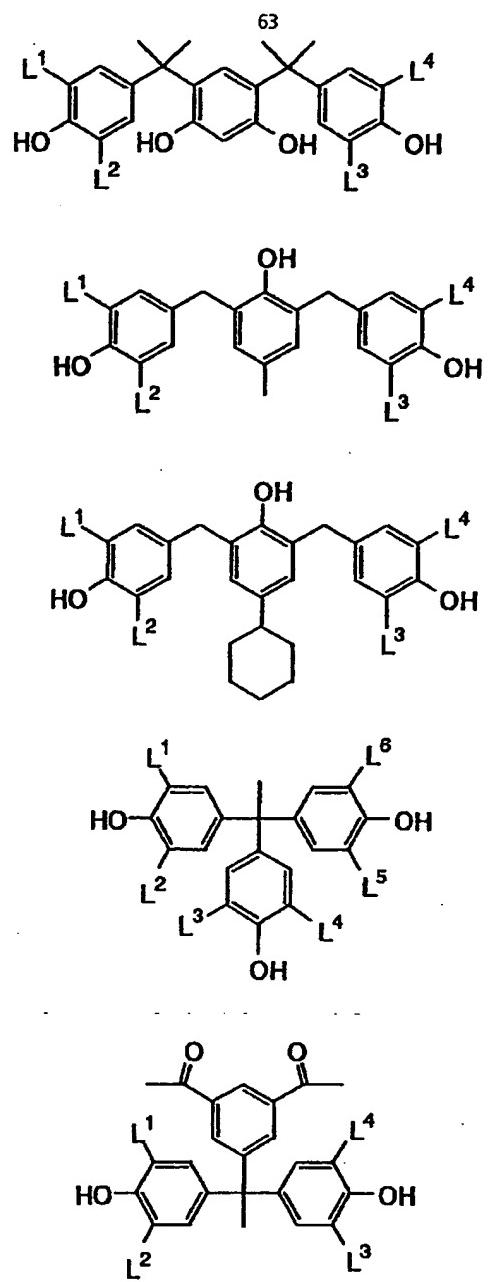


62



[0099]
[化25]

(33)



特開2002-6491

64

10

20

30

[0100]
[化26]

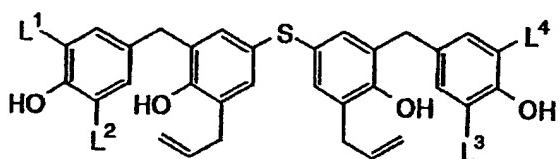
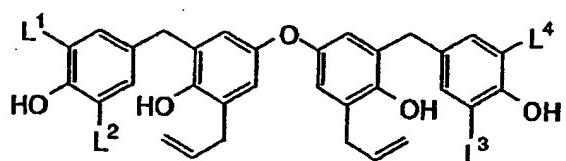
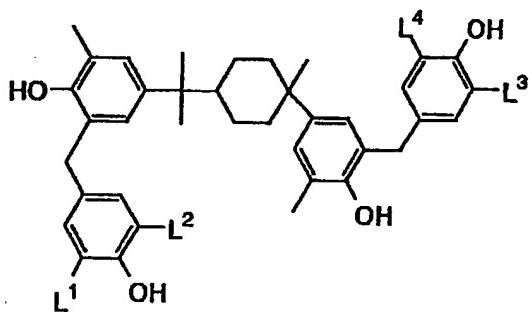
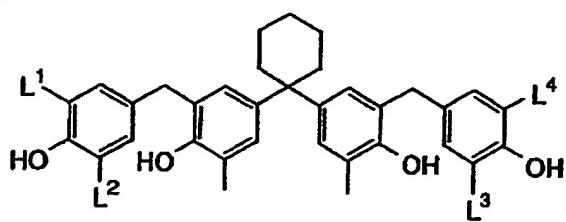
[0101]
[化27]

(34)

65

特開2002-6491

66



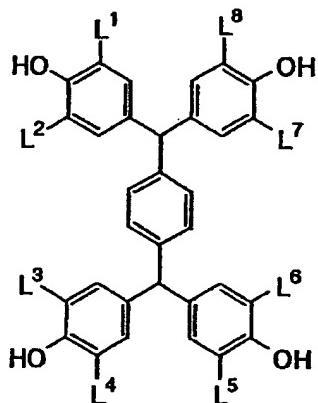
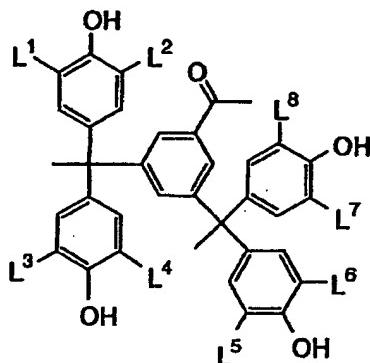
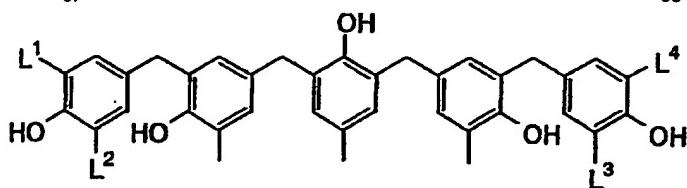
[0102]

[化28]

67

(35)

68



【0103】(式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なっていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式においてL¹～L⁸が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0104】アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐ

ために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP 632003 A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0105】上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシリオキシメチル基を有する化合

物

(i i) エポキシ化合物

【0106】架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3～6.5重量%、好ましくは5～5.0重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、6.5重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0107】本発明において、上記のフェノール誘導体に加え、例えば上述のような他の架橋剤(i)、(i 10 i)を併用することもできる。上記のフェノール誘導体に加えて併用しうる他の架橋剤の比率は、モル比で10.0/0～20/8.0、好ましくは9.0/1.0～4.0/6.0、更に好ましくは8.0/2.0～5.0/5.0である。

【0108】これらの架橋剤については以下に詳細に説明する。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、「E P - A」と記載する）第0, 133, 216号、西獨特許第3, 634, 671号、同第3, 711, 264号に開示された单量体及びオリゴマーーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、E P - A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等に開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0109】(i i) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4, 026, 705号公報、英國特許第1, 539, 192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0110】(4) 本発明(D)のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のネガ型フォトレジスト組成物には、(D)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のネガ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制、及び、塗布性的向上に効果を有する。

【0111】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げができる。またボリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0112】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせて添加することもできる。

(5) 本発明(E)の酸及び/又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を有する化合物

本発明(A)の化合物から発生する酸及び/又はラジカルにより重合し得る不飽和結合を有する化合物としては、重合性基を有する公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。そのようなモノマーとしては、具体的には、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブロビルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物：

【0113】ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトリルジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物：

【0114】あるいはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトリルペンタアクリレート、ジペンタエリスリトリルヘキサアクリレート、ビロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物等を挙げることができる。ま

71

た、適當な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

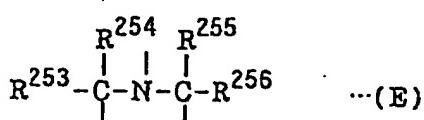
【0115】この他に、特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」(化学工業日報社、286~294頁)に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(高分子刊行会、11~65頁)に記載の化合物なども好適に用いることができる。

【0116】なかでも、分子内に2個以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが望ましい。本発明においては、重合性化合物は、前記例示したものも含めて重合性基を有するモノマー、プレポリマーのなかから、目的に応じて1種あるいは相溶性、親和性に問題がなければ、2種以上を組合せて用いることができる。不飽和基を有する化合物は、全レジスト組成物固形分中、2~50重量%、好ましくは5~40重量%、更に好ましくは10~30重量%の添加量で用いられる。

【0117】(6) 本発明の(F)の有機塩基性化合物本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)の構造を有する化合物を挙げることができる。

【0118】

【化29】



10

20

30

40

50

【0119】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵³とR²⁵⁴は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0120】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノビリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルビリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のビラジン、置換もしくは未置換のビリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0121】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノビリジン、3-アミノビリジン、4-アミノビリジン、2-ジメチルアミノビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、2-ジエチルアミノビリジン、2-(アミノメチル)ビリジン、2-アミノ-3-メチルビリジン、2-アミノ-4-メチルビリジン、2-アミノ-5-メチルビリジン、2-アミノ-6-メチルビリジン、3-アミノエチルビリジン、4-アミノエチルビリジン、

【0122】3-アミノピロリジン、ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ビロリジン、ビラゾール、3-アミノ-5-メチルビラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルビラゾール、

ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ビリミジン、2,4-ジアミノビリミジン、4,6-ジヒドロキシビリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0123】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があり、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0124】(7) 本発明の組成物に使用してもよいその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に、染料、ラジカル発生剤、溶剤、上記フッ素系シリコン系界面活性剤以外の界面活性剤などを含有させることができる。

【0125】(7)-1 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0126】(7)-2 ラジカル発生剤

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じ、(F)の重合性化合物の反応を促進させる為、ラジカル発生剤を併用することができる。このようなラジカル発生剤としては、一般にラジカル重合による高分子合成反応に用いられる公知のラジカル重合開始剤を特に制限なく、使用することができ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスプロピオニトリル等のアゾビスニトリル系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過安息香酸-t-ブチル、α-クミルヒドロバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート、t-ブチルバーオキシイソプロピルカーボネート、過酸類、アルキルバーオキシカルバメート類、ニトロソアリールアシルアミン類等の有機過酸化物。

【0127】過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カリウム等の無機過酸化物、ジアゾアミノベンゼン

ン、p-ニトロベンゼンジアソニウム、アゾビス置換アルカン類、ジアゾチオエーテル類、アリールアゾスルホン類等のアゾ又はジアゾ系化合物、ニトロソフェニル尿素、テトラメチルチウラムジスルフィド等のテトラアルキルチウラムジスルフィド類、ジベンゾイルジスルフィド等のジアリールジスルフィド類、ジアルキルキサントゲン酸ジスルフィド類、アリールスルフィン酸類、アリールアルキルスルホン類、1-アルカンスルフィン酸類等を挙げることができる。

【0128】ラジカル発生剤のラジカル発生のための活性エネルギーは30Kcal/mol以上であることが好ましく、そのようなものとしてアゾビスニトリル系化合物、有機過酸化物が挙げられる。中でも、常温で安定性に優れ、加熱時の分解速度が速く、分解時に無色となる化合物が好ましく、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。上記ラジカル発生剤は単独で用いても2種以上併用しても良く、ラジカル重合層の全固形分に対し0.5~30重量%程度、好ましくは2~10重量%で用いる。

【0129】(7)-3 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペニタノン、2-ヘプタン、アーブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルピン酸メチル、ビルピン酸エチル、ビルピン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0130】(7)-4 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等の

ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

【0131】ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95

(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0132】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のネガ型フォトレジスト組成物を塗布し、次に電子線(75keV以上の加速電圧条件下)又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0133】本発明のネガ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロビルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ビペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソブロビルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

【0134】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0135】1. 構成素材の合成例

(1) 重合可能な不飽和基を有するアルカリ可溶性樹脂
合成例1(樹脂例(2)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社
製、商品名VP-8000)12.1g(0.10モル)

ル)をTHF100mlに溶解し、メタクリル酸無水物3.7g(0.024モル)を添加した。更にビリジン2.4g(0.030モル)を添加して、攪拌下5時間加熱還流させた。反応液を放冷後、イオン交換水1L中に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂(2)13.1gを得た。NMRで不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンのOH基へのメタクリル基の導入量は18モル%であった。またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均で16,700(分散度1.2;ポリスチレン標準)であった。

【0136】合成例2(樹脂例(4)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社
製、商品名VP-8000)12.1g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解し、これに2-イソシアナトエチルメタクリレート3.1g(0.020モル)を添加して、攪拌下90°Cで7時間加熱した。反応液を放冷後、イオン交換水1L中に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂(4)14.4gを得た。NMRで不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンのOH基へのメタクリル基の導入量は16モル%であった。またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均で9,100(分散度1.2;ポリスチレン標準)であった。

【0137】合成例3(樹脂例(7)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社
製、商品名VP-8000)12.1g(0.10モル)をTHF100mlに溶解し、4-スチレンスルホニルクロリド4.7g(0.023モル)を添加した。更にN,N-ジメチルアミノビリジン0.37g(0.003モル)/トリエチルアミン2.1g(0.020モル)のTHF20ml溶液を氷冷下、攪拌しながら滴下した。更に室温下、5時間攪拌した。反応液を濾過し、濾液をイオン交換水1L中に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂(7)15.0gを得た。NMRで不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンのOH基へのスチリル基の導入量は18モル%であった。またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均で9,200(分散度1.2;ポリスチレン標準)であった。

【0138】合成例4(樹脂例(8)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社
製、商品名VP-8000)12.1g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解し、これにクロロメチルスチレン3.4g(0.022モル)を添加した。更にトリエチルアミン2.3g

(0.022モル)のN,N-ジメチルアセトアミド20mL溶液を室温下、攪拌しながら滴下した。その後反応液を60°Cにて5時間攪拌した。反応液を放冷後、イオン交換水1L中に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂(8)13.9gを得た。NMRで不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンのOH基へのスチリル基の導入量は17モル%であった。またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均で9,300(分散度1.2;ポリスチレン標準)であった。以下、同様にして本発明(B)の樹脂を合成した。

【0139】(2) 酸発生剤

1) ベンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ベンタフロロベンゼンスルホニルクロリド25gを氷冷下メタノール100mLに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとベンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0140】(2) トリフェニルスルホニウムベンタフロロベンゼンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mLに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mLを加えて70°Cで10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mLで洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400mLに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mLに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のベンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mLに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムベンタフロロベンゼンスルホネート(I-1)が得られた。

* モニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムベンタフロロベンゼンスルホネート(I-1)が得られた。

【0141】3) ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムベンタフロロベンゼンスルホネートの合成
t-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mLを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mLを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のベンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mLを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムベンタフロロベンゼンスルホネート(III-1)が得られた。その他の化合物についても上記と同様の方法を用いて合成できる。

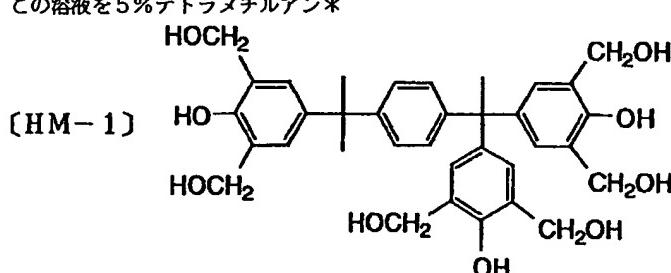
【0142】(3) 架橋剤

架橋剤【HM-1】の合成

1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Triisp-PA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60mLを室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30mLより再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体【HM-1】の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0143】

【化30】



【0144】架橋剤【MM-1】の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体【HM-1】20gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に

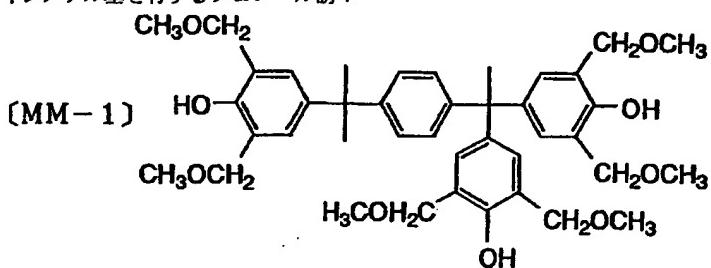
50

濃硫酸 1 ml を加え、12 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム 2 g を加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル 300 ml を加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘*

*導体 [MM-1] の白色固体 2.2 g を得た。純度は 90 % であった（液体クロマトグラフィー法）。

【0145】

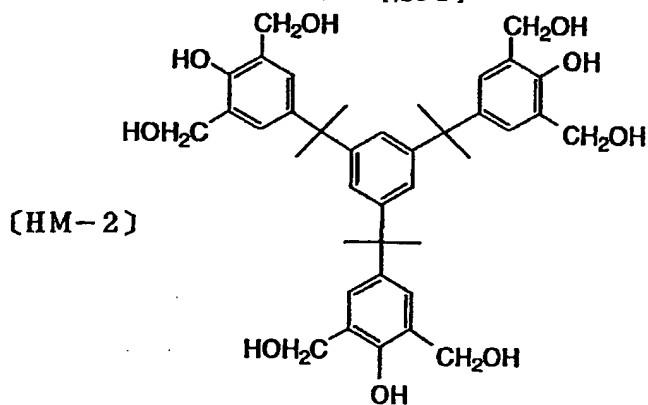
【化31】



【0146】さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

※【0147】

※【化32】

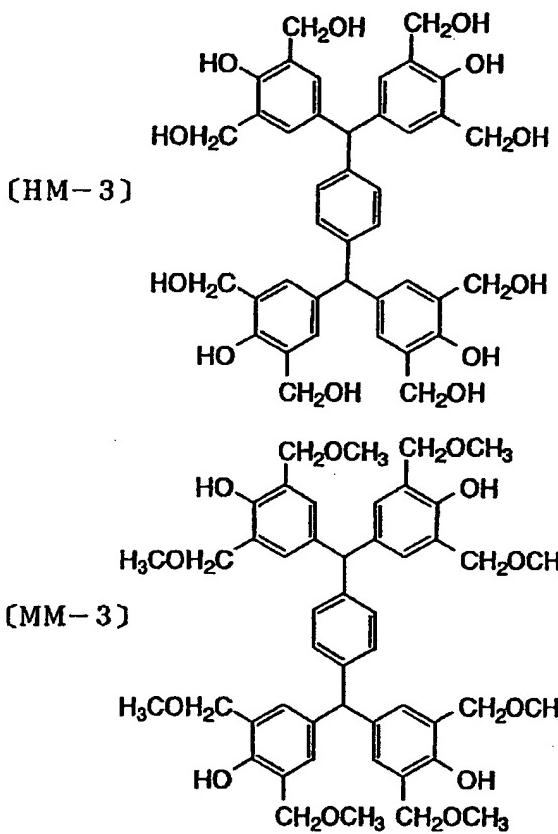
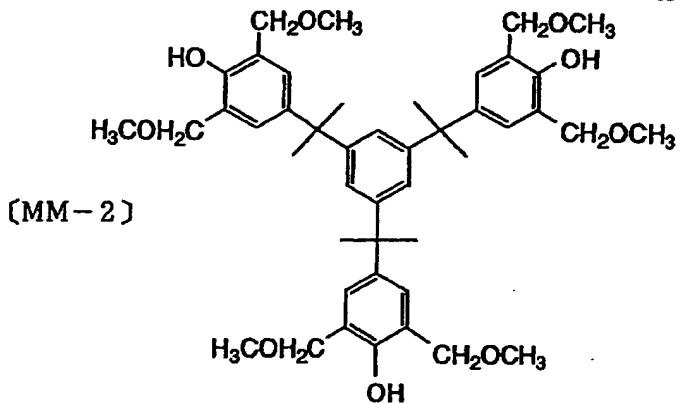


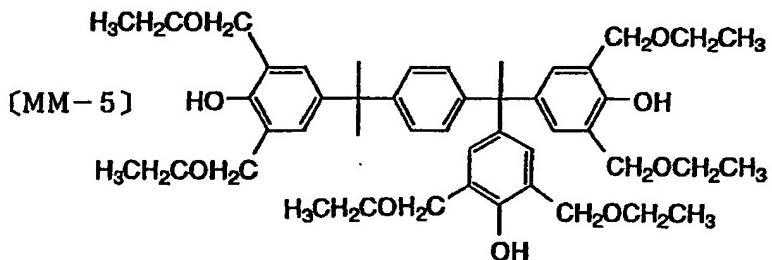
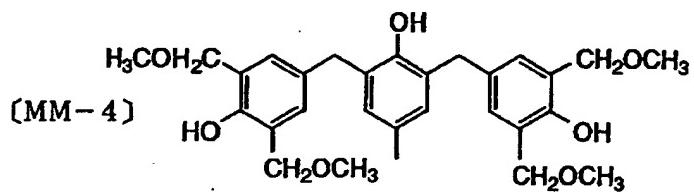
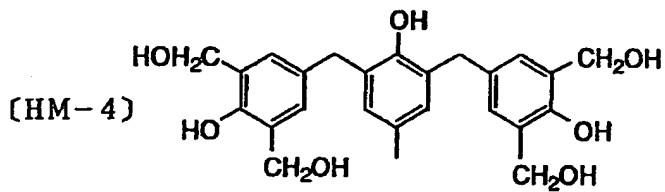
【0148】

30 【化33】

(42)

81





【0150】2. 実施例〔実施例、比較例〕

(1) レジストの塗設

上記の合成例から選んだ本発明を構成する化合物と比較

用化合物を用いて、下記表1に示す組成のフォトレジス

ト組成物の溶液を調整した。各試料溶液を0.1μmの30

フィルターで通過したのち、スピンドルコーターを利用し

て、シリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間
真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3μ
mのレジスト膜を得た。

【0151】

表1

	樹脂	酸発生剤	架橋剤	溶剤	重合性モノマー	界面活性剤
実施例 1	(2) (1.05g)	I-1 (0.07g)	MM-1 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W1 (0.001g)
実施例 2	(4) (1.05g)	I-8 (0.07g)	MM-3 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W2 (0.001g)
実施例 3	(7) (1.05g)	I-9 (0.07g)	MM-4 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W3 (0.001g)
実施例 4	(8) (1.05g)	I-1 (0.07g)	MM-2 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W1 (0.001g)
実施例 5	(15) (1.05g)	II-4 (0.07g)	CL-1 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W2 (0.001g)
実施例 6	(20) (1.05g)	III-1 (0.07g)	MM-1 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W2 (0.001g)
実施例 7	(25) (1.05g)	III-2 (0.07g)	MM-2 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	RM-1 (0.12g)	W2 (0.001g)
実施例 8	(28) (1.05g)	I-1 (0.07g)	MM-3 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	RM-2 (0.12g)	W3 (0.001g)
実施例 9	(40) (1.05g)	II-1 (0.07g)	CL-2 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	RM-3 (0.12g)	W1 (0.001g)
実施例 10	(47) (1.05g)	III-2 (0.07g)	MM-1 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W1 (0.001g)
実施例 11	(58) (1.05g)	I-9 (0.07g)	CL-1 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	RM-1 (0.12g)	W2 (0.001g)
実施例 12	(59) (1.05g)	PAG-1 (0.07g)	MM-1 (0.18g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	RM-3 (0.12g)	W3 (0.001g)
比較例 1	Polymer1 (1.05g)	PAG-1 (0.07g)	CL-1 (0.28g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	なし
比較例 2	Polymer2 (1.05g)	I-1 (0.07g)	MM-1 (0.30g)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート (8.5g)	なし	W4 (0.001g)

[0152] 表1中、樹脂(40)の組成は $x/y/z = 82/13/5$ 、樹脂(47)の組成は $x/y/z = 78/15/7$ 、樹脂(58)、(59)の組成は仕込み比で $x/y/z = 65/20/15$ 、その他の樹脂は $x/y = 80/20 \sim 85/15$ であり、重量平均分子量は何れも $8,000 \sim 16,000$ (分散度1.2~2.4) の範囲であった。

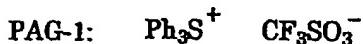
[0153] <樹脂>

Polymer1: ポリ(4-ヒドロキシスチレン)
(日本曹達(株) 製: VP-8000)
Polymer2: ポリ(3-ヒドロキシスチレン)
(九善石油化学(株) 製: Mw=9700, Mw/Mn=2.2)

[0154]

[化35]

〈光酸発生剤〉

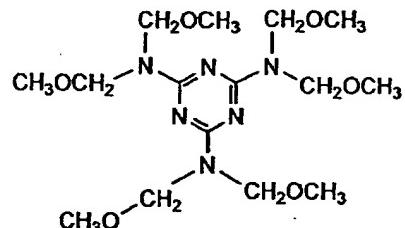


[0155]

[化36]

(架橋剤)

CL-1:



CL-2:



[0156] 重合性モノマーとしては、

RM-1: テトラエチレングリコールジアクリレート

(日本化薬(株) 製)

RM-2: トリメチロールプロパントリアクリレート

(日本化薬(株) 製)

RM-3: ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

(日本化薬(株) 製) を表す。

界面活性剤としては、

W1：メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

W2：メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素及びシリコーン系）

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを表す。

【0157】(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置（加速電圧50KeV）を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110°C.

の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、

2.38重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリノスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。また、感度は、

0.20μmライン（ライン：スペース=1:1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とし、その照射量

における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を*20 【表2】

表2

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥	塗布性
実施例1	6	0.09	矩形	24	○
実施例2	7	0.09	矩形	20	○
実施例3	9	0.08	矩形	32	○
実施例4	5	0.09	矩形	35	○
実施例5	6	0.08	矩形	28	○
実施例6	7	0.09	矩形	22	○
実施例7	5	0.10	矩形	30	○
実施例8	10	0.08	矩形	35	○
実施例9	7	0.10	矩形	26	○
実施例10	5	0.09	矩形	25	○
実施例11	11	0.10	矩形	37	○
実施例12	10	0.11	矩形	31	○
比較例1	26	0.22	ややテーパー	445	×
比較例2	20	0.20	ややテーパー	365	×

【0160】表2の結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、感度、解像度、プロファイルとともに、現像欠陥及び塗布性にも優れていることが判る。

【0161】上記実施例1、4、7、12と、比較例1の組成を用い、上記と同様にして作成したレジスト膜に対し、75KeVの加速電圧の条件で、電子線描画装置を用いて照射を行った（実施例13～16、比較例

*解像力とした。0.20μmライン（ライン：スペース=1:1）が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射エネルギーを感度とした。

【0158】現像欠陥及び塗布性は、以下のようにして評価した。

〔現像欠陥数〕：上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケエルエー・テンコール（株）製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

10 〔塗布性（面内均一性）〕：各レジスト溶液を8インチシリコンウェハ上に塗布し、上記のようなレジスト層の塗設同様の処理を行い、面内均一性測定用のレジスト塗布膜を得た。これを大日本スクリーン株式会社製Lambadaにて、塗布膜厚をウェハ直徑方向に沿って十字になるように均等に36箇所測定した。各測定値の標準偏差をとり、その3倍が50に満たないものを○、50以上のものをXとして評価した。性能評価結果を表2に示した。

【0159】

【表2】

3）。照射後に上記実施例と同様に加熱、現像、リノスを行い、得られたパターンを走査型電子顕微鏡により観察した。上記実施例と同様に評価した結果を表3に示した。

40 【0162】

【表3】

	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	プロファイル	現像欠陥	塗布性
実施例 13	10	0.08	矩形	21	○
実施例 14	7	0.08	矩形	32	○
実施例 15	8	0.08	矩形	35	○
実施例 16	17	0.10	矩形	32	○
比較例 3	45	0.20	ややテーパー	430	×

【0163】表3の結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、比較例の組成物に対し、高加速電圧での電子線照射においても、良好な感度及び解像度とともに、現像欠陥及び塗布性にも優れていることが判る。

【0164】

10* 【発明の効果】本発明の電子線及びX線用ネガ型レジスト組成物により、高加速電圧の条件においても、感度、解像度に優れ、矩形なプロファイルを可能とし、かつ、現像欠陥及び塗布性にも優れているネガ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(S1)Int.CI.	識別記号	F I	マークド(参考)
C 0 8 F 20/10		C 0 8 F 20/10	
20/54		20/54	
22/30		22/30	
28/02		28/02	
290/00		290/00	
290/12		290/12	
299/00		299/00	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 4		5 0 4
7/027	5 1 1	7/027	5 1 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC05
AC06 AD01 BC14 BC19 BC34
BC43 BC64 BE00 BE07 CC04
CC17 CC20 FA17
4J011 QA03 QA08 QA12 QA22 QA24
QA26 QA33 QA34 QA46 QB01
QB03 QB11 QB16 SA78 SA83
SA87 TA08 TA10 UA03 UA04
WA01
4J027 AA02 AA08 AC03 AC06 AH03
AJ08 BA04 BA08 BA10 BA17
BA19 BA23 BA24 BA26 CA10
CA23 CA25 CA26 CA29 CA34
CB02 CB03 CB09 CB10 CC06
CC08 CD10
4J100 AB15P AE81P AE82P AF11P
AL60P AL74P AM03P AM23P
AP02P BA02P BA03P BA04P
BA05P BA06P BA15P BA16P
BA20P BA29P BA35P BA37P
BA38P BA40P BA41P BA51P
BA55P BB01P BB03P BB05P
BB07P BC02P BC03P BC04P
BC07P BC08P BC09P BC41P
BC43P BC48P BC49P CA01
CA04 CA05 DA01 JA38